Série A, n° 3708
N° d'ordre : 4559

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. BRIANT

Première thèse

LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES EN MILIEU HYDROCARBURE ET L'ÉPAISSEUR DE LA DOUBLE COUCHE

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 18 mai 1961 devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE..... *Président.*
FREYMANN.... } *Examinateurs.*
Mlle QUINTIN..... }

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES
Vol. XVI, 1961, n° 6, p. 1 à 48 et n° 7-8, p. 49 à 75.

—

PARIS

Série A, n° 3708
N° d'ordre : 4559

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

J. BRIANT

Première thèse

LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES EN MILIEU HYDROCARBURE ET L'ÉPAISSEUR DE LA DOUBLE COUCHE

Deuxième thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

soutenues le 18 mai 1961 devant la commission d'examen

MM. LAFFITTE..... *Président.*
FREYMANN.... } *Examinateurs.*
Mlle QUINTIN..... }

PUBLIÉ PAR

LA REVUE DE L'INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE
ET ANNALES DES COMBUSTIBLES LIQUIDES
Vol. XVI, 1961, n° 6, p. 1 à 48 et n° 7-8, p. 49 à 75.

—

PARIS

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

JULIA G.	T	Analyse sup. et Algèbre sup.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anat. et Histo. comp.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et Applications.
BOURGART	T	Géog. physique et Géologie dynamique.
PLANTEFOL	T	Botanique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Analyse appliquée à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie et Cristallogr.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T	Biologie.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIÈRE	T	Géologie (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie (P.C.B.).
LUCAS R.	T	Recherches physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et dynam. atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biol. végétale (P.C.B.).
DE CUGNAC	T	Biol. végétale (S.P.C.N.).
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie physique.
THELLIER	T	Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radio-électricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Pétrographie.
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organ. et structur.
JACQUINOT	T	Spectroscopie (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
PRUVOST	T	Géologie.
AMIEL	T	Chimie des solides.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallogr.
MATHIEU J.-P.	T	Recherches physiques.
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théor. des fonct. et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale (P.C.B.).
GUINIER	T	Phys. des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.
FORTET	T	Calcul des probabilités.
SCHWARTZ	T	Calcul différent. et Intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (Techn. aéronaut.).
BRELOT	T	Calcul différentiel.
NORMANT	T	Synthèse organ. générale.
BÉNARD	T	Chimie (E.N.S.C.P.).
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie vég. (E.N.S.).
MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
Mlle LE BRETON	T	Physiologie.
SALEM	T	Mathématiques générales.
LELONG	T	Mathématiques générales.
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
GLANGEAUD	T	Géog. physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).
PISOT	T	Calcul des probabilités.
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMAN	T	Astrophysique
FRUMIER	T	Paléontologie stratigr.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.
LENNUIER	T	Physique (P. C. B.).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
Mme TONNELAT	T	Relativité.
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).
SOUCHAY	T	Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN	T	Électrotechnique générale.
BRUSSET		Chimie minérale.
M. LÉVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T	Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T	Chimie (S. P. C. N.).
BRUN	T	Méc. expér. des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (Agreg.).
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
COTTE	T	Physique (M.P.C.).
DUBOIS J. E.	T	Chimie (M.P.C.).
LAMOTTE	T	Zoologie (E. N. S.).
MICHEL ANDRÉ	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Physique.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER		Biologie animale (P.C.B.).
CAMUS		Biologie végétale (P.C.B.).
CASTAING	T	Physique (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallogr.
MOYSE	T	Physiologie vég. (Orsay).
PANNETIER	T	Chimie (Orsay).
POSSOMPÈS	T	Biologie animale (P.C.B.).
PULLMANN		Chimie théorique.
TEILLAC		Physique nucléaire et Radioactivité. (Orsay).
TONNELAT		Biologie physico-chimique.
VILLE	T	Économétrie.
VILLEMART		Chimie (P.C.B.).
DODÉ	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Physique (S.P.C.N.).
GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P. C. B.).
Mlle JOSIEN	T	Chimie (P. C. B.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Électronique (Orsay).
CHAPELLE	T	Physique (Orsay).
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathém. génér. (Orsay).
GERMAIN	T	Méc. théorique des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT	T	Phys. fondam. des Hautes Énergies (Orsay).
BRICARD	T	Météorologie.
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiologie.
FRIEDEL		Phys. des Solides (Orsay).
JULIA M.		Chimie organique structur
LENDER		Biologie animale (S.P.C.N.) Orsay.
MAGAT		Physico-chimie des rayonn.
Mlle QUINTIN	T	Électrochimie.
MONOD	T	Biochimie cellulaire.
BENOIT	T	Physiologie anim. (Orsay).
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAÏSSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Phys. (B.M.P.V.). (Orsay).
GUÉRIN	T	Chimie (Orsay).
M. CHATELET		Chimie (P.C.B.).
JEAN		Physique (Orsay).
MATTLER	T	Physique (Orsay).
MICHEL L.		Physique théor. (Orsay).
RUMPF		Chimie (P.C.B.).
BERGERARD		Biologie anim. (S.P.C.N.) (Orsay).
BERTEIN		Électronique (Orsay).
BOUISSIÈRES		Chimie des Radioéléments (Orsay).
Mme COUTURE		Thermodynamique et Mécanique physique.
ELLENBERGER		Géologie appliquée.
FRANC		Biologie animale (P.C.B.).
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay).
STOLKOWSKI		Biologie anim. (P.C.B.).
ACHER		Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN		Biologie.
BEAUMONT		Biologie animale.
BLAMONT		Géophysique Ionosphère.
BOURREAU		Biologie végét. (S.P.C.N.) (Orsay).
CURIE D.		Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA		Géologie.
FRÉON		Chimie organique (Orsay).
HELLER		Physiologie végétale.
TORTRAT		Calcul des Probabilités.
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.).
MAGNAN	T	Physique (P.C.B.).
DAUDEL		Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théor. et à la Physique nucléaire.
Mlle FOURCROY		Biologie végét. (S.P.C.N.).
BARRAUD		Physiologie cellulaire.
NOIROT		Evolut. des êtres organisés.
Mme FOURÈS-BRUHAT	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
Mlle VEIL		Physiologie générale.
LWOFF	T	Microbiologie.
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
LACOMBE	T	Métallurgie (Orsay).
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathém. (M.P.C.) (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)

Secrétaire général..... R. POULLAIN.

Je remercie M. LAFFITTE et Mlle QUINTIN, professeurs à la Sorbonne, d'avoir bien voulu s'intéresser à ce travail et me faire l'honneur de faire partie du jury de cette thèse.

En présentant les mêmes remerciements à M. le professeur FREYMANN, je veux exprimer à mon ancien professeur, qui m'a appris à aimer la physique, toute ma profonde gratitude.

J'exprime ma reconnaissance :

à M. NAVARRE, président-directeur général de l'*Institut Français du Pétrole*, qui a autorisé la préparation de cette thèse ;

à M. LARBRE, directeur de la division Applications à l'*Institut Français du Pétrole*, qui fut à l'origine de l'étude des solutions en milieu hydrocarbure qui ont conduit à ce travail.

à M. BERNELIN, mon collègue, qui, travaillant sur un sujet voisin, m'a beaucoup apporté au cours de nombreuses discussions.

Je remercie également :

Mme BATIQUE dont j'ai utilisé l'appareillage, mes collaborateurs, Mlle GARNIER, MM. BARBEY, GALLAND, JISKRA qui m'aidèrent à réaliser ce travail, et le personnel de la *Société des Éditions TECHNIP*, particulièrement en la personne de Mlle PINOT, directrice de Fabrication, et de M. MONICAT, son collaborateur direct, qui ont fourni un gros effort pour que cette thèse paraisse dans les délais prévus.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

I. LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES. — HISTORIQUE ET DÉFINITION

PAGES

1. Historique de l'étude des phénomènes électrocinétiques en milieu aqueux et définitions... 3
   a. Historique 3
   b. Définition des phénomènes électrocinétiques à partir de la double couche..... 7
   c. Le potentiel électrocinétique..... 7
2. Les phénomènes électrocinétiques en milieu hydrocarbure..... 9
   a. L'ionisation en milieu hydrocarbure..... 9
   b. Historique des études des phénomènes électrocinétiques en milieu hydrocarbure..... 10

II. PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES ET ÉPAISSEUR DE LA DOUBLE COUCHE EN MILIEU HYDROCARBURE

L'ÉLECTRO-OSMOSE..... 11

1. Théories de l'électro-osmose dans le cas d'une double couche épaisse..... 13
   a. Hypothèses et symboles utilisés..... 13
   b. Établissement des équations..... 14
   c. Discussion des équations..... 17
2. Résultat expérimentaux 25
   a. Étude de diaphragmes..... 25
   b. Résultats expérimentaux d'électro-osmose..... 27
3. Critique des hypothèses 31
   a. L'image d'un condensateur plan ne représente qu'imparfaitement la double couche..... 31
   b. Conductivité superficielle des diaphragmes..... 33
   c. Viscosité dans la double couche..... 34

POTENTIEL D'ÉCOULEMENT..... 36

1. Appareillage utilisé..... 36
2. Mesures réalisées..... 38
   a. Potentiel d'écoulement..... 38
   b. Courant d'écoulement et épaisseur de la double couche..... 38
3. Résultats expérimentaux..... 40
4. Potentiel d'écoulement et électro-osmose..... 42
   a. Discussion de l'équation $\frac{Q}{I} = \frac{E_p}{P} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta\lambda}$ 43
   b. Ralentissement de la double couche par le potentiel d'écoulement..... 44

ÉLECTROPHORÈSE 48

1. Étude d'une cellule 49
   a. Définition des conditions particulières au milieu hydrocarbure..... 49
   b. Description de la cellule et de l'appareillage..... 49
   c. Calcul de la vitesse d'électrophorèse des particules et de l'électro-osmose à la paroi. Possibilité d'application à la mesure de l'épaisseur de la double couche..... 53
2. Équations de l'électrophorèse 57
3. Résultats expérimentaux : influence de quelques facteurs sur l'électrophorèse 59
   a. Influence de la température et de la viscosité..... 59
   b. Influence du cation..... 62

THÉORIE DE DARMOIS..... 65

III. PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUE ET STABILITÉ DES SUSPENSIONS

1. Stabilité à la sédimentation 67
   Résultats expérimentaux..... 68
2. Stabilité à la floculation..... 71

CONCLUSION..... 73

BIBLIOGRAPHIE..... 74

INTRODUCTION

Le travail que nous présentons ici entrait, à l'origine, dans le cadre d'études faites à l'*Institut Français du Pétrole* (1) (2) (3) (4) sur le mécanisme d'action des huiles de graissage de moteur dites « détergentes ». Ces huiles sont des huiles minérales auxquelles il a été incorporé des additifs (en général des organosels) qui leur donnent des propriétés dispersives. Ces additifs favorisent le maintien en suspension dans ces huiles, de particules charbonneuses formées par la combustion, particulièrement dans les moteurs Diesel.

Il existe une analogie certaine entre les phénomènes de dispersivité dans le milieu aqueux et dans le milieu hydrocarbure. Les produits utilisés en milieu hydrocarbure ont une structure chimique semblable à certains produits utilisés en milieu aqueux pour le même usage (sulfonates). Leurs solutions dans l'huile semblent avoir la même structure physique que dans l'eau : « état micellaire ou colloïdal ». Il semble même que ce sont des colloïdes ioniques (2) et (3).

Il est bien connu, en milieu aqueux, que la stabilité des suspensions est en relation avec la structure de la double couche électrique se formant aux interfaces. C'est cette analogie existant avec le milieu aqueux, jointe à quelques recherches bibliographiques, qui nous a conduit à étudier cette double couche en milieu hydrocarbure, sous l'aspect de phénomènes électrocinétiques qu'elle peut provoquer.

Dans cet exposé nous définirons tout d'abord ce que sont les phénomènes électrocinétiques et les différents aspects qu'ils peuvent prendre. Un bref historique nous permettra de voir les interprétations qui ont été données à ces phénomènes et ce qu'il faut penser de leur existence en milieu hydrocarbure.

Dans une seconde partie, nous étudierons successivement trois aspects des phénomènes électrocinétiques : électro-osmose, potentiel d'écoulement, électrophorèse des particules en suspension, en nous attachant surtout à mettre en évidence l'importance du paramètre « épaisseur de la double couche ».

Nous finirons en examinant la relation de ces phénomènes avec la stabilisation des suspensions, en considérant encore le rôle de l'épaisseur de la double couche dans celle-ci.

LISTE DES PRINCIPAUX SYMBOLES UTILISÉS

a : rayon d'une particule sphérique.
d : épaisseur de la double couche.
E : champ électrique.
E_p : potentiel d'écoulement.
h : dénivellation dans un tube en U.
I : débit de courant.
L : longueur d'un capillaire.
P : différence entre les pressions aux extrémités du capillaire considéré.
Q : débit de liquide (cm^3/s).
R : rayon d'un capillaire.
R_1 : $R - d$ = rayon du cylindre inférieur à la double couche.
r : distance d'un point à l'axe du capillaire.
u : vitesse du liquide en un point du capillaire (situé à la distance r de l'axe).
v : vitesse du liquide en un point de la cellule d'électrophorèse.
V_e : vitesse d'électrophorèse d'une particule.
V_0 : vitesse d'électro-osmose du liquide à la paroi.
2 Z : épaisseur de la cellule d'électrophorèse.
δ : densité d'une particule sphérique en suspension.
ε : constante diélectrique du milieu.
ζ : potentiel électrocinétique.
η : viscosité du liquide (Po).
λ : conductivité du liquide.
ρ : densité du liquide.

I

LES PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES. HISTORIQUE ET DÉFINITION

Quand un liquide contenant des ions et une paroi solide (ou un autre liquide) sont en contact, on peut mettre en évidence, à la paroi, certains phénomènes appelés phénomènes électrocinétiques. Ce sont soit des phénomènes de déplacement de liquides ou de solides sous l'effet de champ électrique, soit, inversement, des phénomènes électriques, courant ou différence de potentiel, prenant naissance sous l'effet de déplacement de solides ou de liquides. Les principaux aspects de ces phénomènes sont les suivants :

1) *L'électro-osmose :*

Soit un tube en U portant à sa base un diaphragme et, de part et d'autre de ce diaphragme, deux électrodes ; le tube ayant été rempli d'un liquide ionisable, on crée un champ entre les électrodes, le liquide monte dans une branche du tube et descend dans l'autre jusqu'à atteindre la « dénivellation d'équilibre », c'est ce qu'on appelle le phénomène d'électro-osmose.

2) *Le potentiel d'écoulement :*

Inversement, le déplacement de liquide au travers du diaphragme dans cette cellule, sous l'effet d'une dénivellation par exemple, provoque entre les électrodes une différence de potentiel mesurable appelée potentiel d'écoulement.

3) *L'électrophorèse :*

Soit une suspension de particules solides dans un milieu ionisable liquide. La création d'un champ électrique dans ce milieu provoque la migration de particules vers l'un ou l'autre pôle suivant la nature du liquide et des particules, c'est ce qu'on appelle le phénomène d'électrophorèse.

4) *Le potentiel de sédimentation :*

Le déplacement de particules dans un liquide ionisé peut aussi provoquer un potentiel comme le potentiel de sédimentation, où les particules se déplacent sous l'effet des forces de gravitation.

Dans cette première partie, à l'aide d'un bref historique, nous suivrons rapidement la découverte de ces phénomènes en milieux aqueux et les interprétations qui y ont été données.

Cela nous permettra de revenir sur une définition plus précise des différents aspects de ces phénomènes et de discuter la valeur du paramètre « potentiel électrocinétique » utilisé pour définir l'intensité des phénomènes.

Nous verrons enfin rapidement les travaux réalisés en milieu hydrocarbure et le postulat qu'ils supposent, la possibilité d'ionisation dans ce milieu.

1. Historique de l'étude des phénomènes électrocinétiques en milieux aqueux et définitions.

a. Historique.

L'étude bibliographique des phénomènes électrocinétiques en milieux aqueux fait apparaître qu'à la suite de simples observations qualitatives puis quantitatives se construit la théorie fondamentale de la « double couche électrique » : suivant celle-ci, à l'interface d'un liquide et d'un solide (ou

d'un autre liquide) le solide acquiert une charge électrique tandis que le liquide prend la charge opposée. C'est sur la structure de cette double couche que portent les études et les recherches qui suivront. La théorie de Darmois que nous discuterons après nos résultats se situe en dehors de cette ligne.

Les premières observations d'électro-osmose connues remontent à 1808 — Reuss (5) — mais, après différentes observations semblables (6) (7) (8) (9), il faut attendre Wiedemann (10) et (11) en 1857 pour voir établir les premières lois quantitatives. Wiedemann remarque que le débit électro-osmotique est proportionnel au courant $\left(\frac{Q}{I} = C^{te}\right)$.

Quincke (12) (13) (14) fut le premier à proposer, pour explication du phénomène, une électrisation au contact liquide-solide et à établir expérimentalement que les dénivellations atteintes en électro-osmose étaient inversement proportionnelles au carré du diamètre des capillaires.

C'est Helmholtz qui établit d'une manière théorique les équations de Wiedemann et celles de Quincke, et montra que l'on pouvait, à partir des phénomènes d'électro-osmose, calculer la différence de potentiel entre le liquide et la paroi du tube (15).

Perrin refera le calcul de Helmhotz en admettant une image simplifiée de la double couche représentée par un condensateur dont une plaque est la paroi du solide et est fixe, tandis que l'autre, infiniment mince, est dans le liquide et mobile avec lui.

Il faut bien remarquer que pour Perrin ce n'est là qu'une image. (« Quant à la seconde couche qui vraisemblablement a une certaine épaisseur en raison des chocs moléculaires qui déplacent incessamment les centres chargés, elle a même influence qu'aurait une couche infiniment mince de même charge située à une distance d de la paroi, etc. ».)

Finalement l'équation de ces auteurs peut s'écrire suivant la terminologie classique aujourd'hui :

$$Q = \frac{\pi R^2 \varepsilon \zeta E}{4\pi\eta} \qquad [1]$$

où :

Q : débit par électro-osmose,
R : rayon du capillaire,
ε : constante diélectrique du liquide,
ζ : potentiel électrocinétique = différence de potentiel entre les deux couches,
E : champ électrique,
η : viscosité du liquide (viscosité dynamique en poises).

Dans un tube en U on aurait à l'équilibre :

$$\frac{\pi P R^4}{8\eta L} = \frac{\pi R^2 \varepsilon \zeta E}{4\pi\eta} \qquad [2]$$

où :

P est la différence entre les pressions existant aux deux extrémités du capillaire du fait de la différence entre les niveaux du liquide dans les branches du tube,

L est la longueur du capillaire.

Remarquons ici que la démonstration de l'équation [1] faite par Perrin (11) n'est valable que si l'on admet que la distance d'entre les deux couches est très faible devant le rayon du capillaire. Perrin ne note pas ce fait, mais il ressort de sa démonstration. Smoluchowski (48) au contraire le notait, nous verrons dans la suite de notre travail que ce point est très important.

A la suite de ces auteurs, c'est sur la structure de la couche mobile et sur la différence essentielle existant entre le potentiel électrocinétique et le potentiel thermodynamique ou potentiel de Nernst que portent les travaux (24) (25).

A l'interface d'un solide et d'un liquide il y a une première chute de potentiel qui se fait dans une couche très mince où la mobilité des ions adsorbés est à peu près nulle ; on définit habituellement ce potentiel comme le potentiel de Helmholtz (H), puis ensuite le potentiel varie d'une manière plus lente dans une couche diffuse qui, elle, est mobile. C'est ce dernier potentiel qui constitue le potentiel électrocinétique ζ et qui régit les phénomènes tels que l'électro-osmose.

Nous avons représenté sur les figures 1, 2, 3 et 4 comment varie le potentiel à partir de la paroi vers le liquide suivant les différentes théories (1). La figure 4 montre comment, suivant STERN, on peut avoir un potentiel électrocinétique de signe opposé au potentiel thermodynamique.

Nous mentionnerons simplement pour mémoire la relation entre le potentiel électrocinétique et la force ionique obtenue en milieux aqueux par AUDUBERT (26) (27), celle-ci n'étant pas actuellement applicable en milieu hydrocarbure où nous ne saurions définir la force ionique dans l'état actuel de nos connaissances.

En milieu aqueux la force ionique est :

$$\frac{1}{2}\Sigma C_i n_i^2$$

où C_i est la concentration de l'ion de valence n_i.

La théorie de DARMOIS (81) (85) fait table rase, ou presque, de toutes ces études et essaie d'expliquer l'électro-osmose par une hydratation des ions transportés dans un champ électrique. Nous discuterons cette théorie plus tard.

Nous n'avons considéré jusqu'ici que le phénomène d'électro-osmose ; ce n'est là qu'un aspect des phénomènes électrocinétiques, mais les autres, à vrai dire, n'apportent que la confirmation des explications données aux phénomènes d'électro-osmose.

Le potentiel d'écoulement ou de filtration fut découvert par QUINCKE (1859) (12) (13). Ce phénomène est en quelque sorte l'inverse de l'électro-osmose. Ici c'est le liquide que l'on force à couler au travers d'un diaphragme et l'on produit ainsi une différence de potentiel qui peut-être mesurée entre chaque extrémité du diaphragme. La théorie de la double couche permet en ce cas aussi d'établir l'équation :

$$\frac{E_p}{P} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta\lambda} \qquad [3]$$

où :

E_p est la force électromotrice créée,

P est la différence entre les pressions à chaque extrémité du capillaire,

λ est la conductivité du liquide.

Cette équation suppose que la conductivité du diaphragme et la conductivité superficielle sont négligeables en face de celle du liquide. On a aussi la relation entre l'électro-osmose et le potentiel d'écoulement :

$$\frac{Q}{I} = \frac{E_p}{P} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta\lambda} \qquad [4]$$

L'électrophorèse ou migration de particules dans un champ électrique fut tout d'abord observée par REUSS et par JÜRGENSEN (28). Si on appelle V la vitesse de la particule, l'équation du mouvement est donnée par :

$$V = k\frac{\varepsilon\zeta E}{\pi\eta}$$

(1) Fig. 1 : couche de Perrin ; fig. 2 : couche de Gouy ; fig. 3 et 4 : couche de Stern.

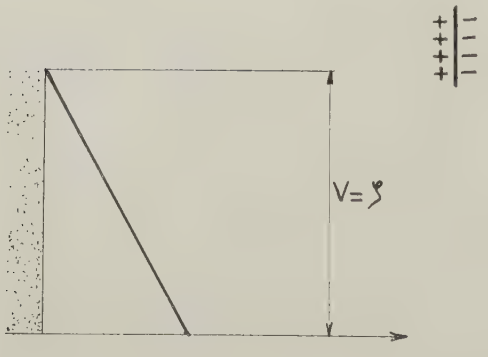


FIG. 1. — Couche de Perrin.

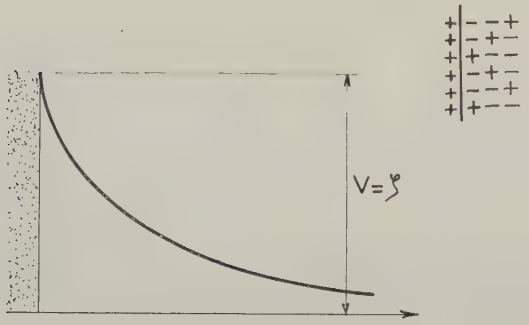


FIG. 2. — Couche de Gouy.

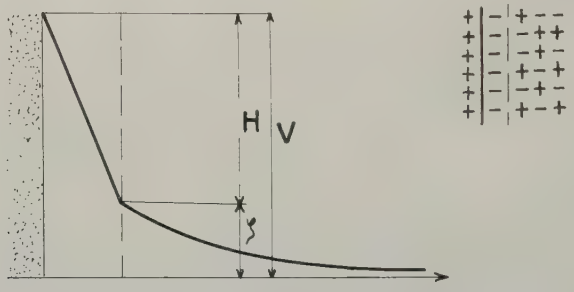


FIG. 3. — Couche de Stern.
(ζ de même sens que H)

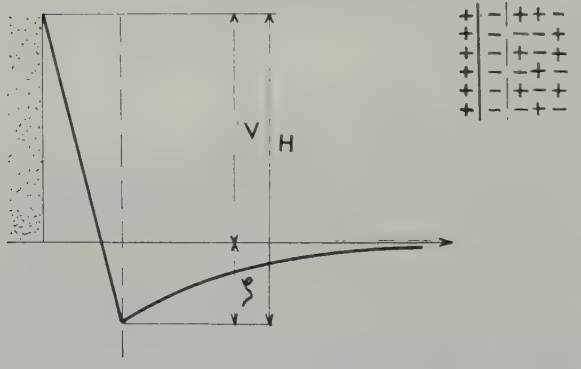


FIG. 4. — Couche de Stern.
(ζ de sens opposé à H)

où k prend différentes valeurs suivant les auteurs : $k = \frac{1}{6}$ pour HÜCKEL (23). Nous aurons l'occasion de discuter cette équation.

Les potentiels de sédimentation furent observés par DORN (29), nous n'avons pas étudié ce phénomène et nous ne le rappelons que pour mémoire.

b. Définition des phénomènes électrocinétiques à partir de la double couche.

Tous ces phénomènes dont nous avons rapidement ébauché l'historique, peuvent maintenant se définir d'une manière plus précise à partir de la double couche.

Soit une interface solide-liquide ; le liquide étant ionisable, le solide étant fixe, le phénomène d'électro-osmose peut se définir comme le déplacement de liquide, parallèle à la paroi, provoqué par l'application d'un champ électrique parallèle à cette paroi. Le déplacement est provoqué par l'action du champ électrique sur la couche mobile, laquelle entraîne le liquide, sous l'effet des forces de viscosité. Le sens du déplacement est déterminé par la nature du solide et du liquide.

Le potentiel d'écoulement, lui, est la différence de potentiel engendrée le long de l'interface par le courant électrique que provoque un déplacement du liquide, parallèlement à l'interface, le liquide entraînant la couche mobile.

Soit maintenant une particule mobile en suspension (solide par exemple). L'électrophorèse ou déplacement de cette particule sous l'effet d'un champ électrique se produit parce que, dans la double couche, les charges mobiles peuvent se séparer de la charge de la particule.

Le potentiel de sédimentation est provoqué par le fait que, sous l'effet des forces de gravitation, la particule descend plus vite que la couche mobile qui l'entoure.

L'hypothèse de la double couche permet donc d'établir un lien commun entre ces phénomènes et de leur donner une origine commune ; nous allons maintenant revoir aussi le paramètre « potentiel électrocinétique » ou « potentiel dzêta », ainsi désigné à cause de la lettre ζ qui sert à le représenter traditionnellement, et en discuter la portée.

c. Le potentiel électrocinétique.

En reprenant pour la double couche l'image simplifiée de Perrin d'un condensateur formé par deux couches uniformes de densité σ placées à une distance d l'une de l'autre, le potentiel électrocinétique n'est autre que le potentiel séparant les deux plaques du condensateur ainsi formé et est donc égal à :

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma d}{\varepsilon} \qquad [5]$$

(ceci en unités électrostatiques).

La raison de l'utilisation presque exclusive du paramètre ζ dans l'étude des phénomènes électrocinétiques est que c'est lui, et lui seul, que l'on atteint directement et aussi qu'il suffit en général à définir l'intensité des phénomènes.

Supposons par exemple une double couche de charge unitaire σ placée à une interface plane ; la force tangentielle exercée par un champ électrique E, parallèle à l'interface, sur la couche mobile, sera, par unité de surface, σE, et la vitesse de déplacement ou vitesse d'électro-osmose V_0 de cette couche sera, d'après la formule de Newton (en négligeant les forces de viscosité en dehors de la double couche, ce qui est généralement légitime) :

$$\sigma E = \eta \frac{dv}{dr} = \eta \frac{V_0}{d} \qquad [6]$$

où :

η est la viscosité du liquide dans la double couche,

$\frac{dv}{dr}$ est le « taux de cisaillement » ou taux de variation de la vitesse dans la double couche, perpendiculairement à l'interface.

L'équation [5] jointe à [6] donne :

$$V_0 = \frac{\varepsilon \zeta E}{4\pi\eta} \qquad [7]$$

ou :

$$\zeta = \frac{4\pi\eta V_0}{\varepsilon E} \qquad [8]$$

Le phénomène électrocinétique dépend donc en ce cas de ζ seulement et ne permet pas de distinguer quelle est la part de σ et quelle est la part de d dans le phénomène. Ces derniers interviennent par leur produit.

De même, si on considère une couche mobile diffuse (« couche de Gouy » ou « couche de Stern ») au lieu d'une couche simple, on démontre que l'on aura encore :

$$V_0 = \frac{\varepsilon \zeta E}{4\pi\eta}$$

avec :

$$\zeta = \int_0^d d\psi \qquad [9]$$

ζ est ici la chute de potentiel dans la couche mobile où le potentiel, désigné par la lettre ψ, varie d'une manière qui n'est plus linéaire comme dans le premier cas. Avec cette représentation la vitesse d'électro-osmose ne dépend donc encore de la double couche que par l'intermédiaire de ζ.

Il est cependant évident que la répartition de charges électriques a son importance. Dans l'image de Perrin par exemple, le condensateur formé par la double couche ne saurait être défini par le seul potentiel séparant ses deux armatures. L'énergie emmagasinée dans le condensateur peut, dans certains cas, avoir plus d'importance et son expression $W = \varepsilon\sigma^2 d$ par unité de surface n'est pas définie par la seule connaissance de ζ.

Nous adopterons l'image de Perrin pour la couche de Stern, nous le verrons par la suite, parce qu'elle est la plus facile à utiliser pour les calculs, les discussions et que, de toute façon, elle représente bien les phénomènes au moins de manière qualitative.

D'autre part l'épaisseur de la double couche a certainement un rôle important dans certains phénomènes, où l'on attribue à la couche mobile la formation d'une barrière de potentiel. Dans le phénomène de stabilisation de suspension, par exemple, suivant que cette barrière de potentiel autour des particules sera dressée au-delà ou en deçà de la région où s'exercent les forces de Van Der Waals, l'effet ne sera pas du tout semblable, même à potentiel électrocinétique égal (26).

Une épaisseur importante de la double couche peut aussi donner un rôle important à la viscosité dans les phénomènes de stabilisation de suspension. En effet, on peut admettre que la double couche tend à maintenir l'écart entre la surface de deux particules égal, au moins, à deux fois son épaisseur. Pour floculer, deux particules devront donc vaincre simultanément, sous l'effet du mouvement brownien, et la barrière de potentiel et les forces de viscosité qui nécessitent, dans ce dernier cas, une énergie dépendant de la distance des particules et donc de l'épaisseur de la double couche.

Ces simples exemples montrent que la portée des mesures électrocinétiques ne sera complète que si on peut déterminer l'épaisseur ou la charge de la double couche.

Certaines méthodes permettent, théoriquement, la mesure ou le calcul de la charge de la double couche ou sa capacité. Ainsi les méthodes électrocapillaires où l'on mesure la tension interfaciale

de deux liquides (mercure-électrolyte) en fonction de la différence de potentiel à laquelle est soumise l'interface, permettent de déduire la charge de la double couche (30). On peut aussi mesurer directement la capacité de la double couche (31). Cependant il ne nous semble pas certain que ces méthodes ne mesurent que les charges correspondant à la couche mobile.

Dans l'étude que nous allons faire nous ne perdrons pas de vue l'intérêt de l'épaisseur de la double couche, nous nous attacherons donc à en déterminer, ou du moins approcher, la valeur et à voir son influence sur les différents phénomènes étudiés. Mais comme les études que nous avons faites ont rapport au milieu hydrocarbure et non au milieu aqueux, nous devrons auparavant définir ce que nous entendrons par milieu hydrocarbure et faire aussi un bref historique des études des phénomènes électrocinétiques en ce milieu.

2. Les phénomènes électrocinétiques en milieu hydrocarbure.

a. L'ionisation en milieu hydrocarbure.

J. Perrin (15) avait noté que seuls les liquides ionisants, c'est-à-dire ceux ayant une forte constante diélectrique, semblaient donner de l'électro-osmose. Cela va de soi si l'on admet la théorie de la double couche où la partie mobile est constituée de charges discrètes, d'ions. Il n'y aura donc pas sans doute de phénomènes électrocinétiques avec des hydrocarbures purs, mais il existe des organosels, par exemple les phénates et les sulfonates de métaux alcalino-terreux, qui sont solubles en milieu hydrocarbure et donnent des ions dans ce milieu.

Des auteurs avaient déjà dès 1931 émis l'idée de la possibilité d'ionisation dans des milieux à faible constante diélectrique (2 environ) (32) (36). Des faits expérimentaux confirment cette vue. La conductivité des solutions de sulfonates ou phénates est d'un ordre de grandeur de 10^4 fois plus grand que la conductivité de l'hydrocarbure pur, pour une concentration en poids de 1 % environ.

Bernelin a mis en évidence, au moins dans certaines solutions, l'existence d'ions colloïdaux (23).

La forme de ces ions n'est sans doute pas simple ; le fait que la constante diélectrique du milieu est faible, laisse à penser que seuls de gros ions, des sortes d'ions complexes, pourront exister dans ce milieu. On sait aussi que les sels à cations monovalents de certains acides sulfoniques sont insolubles dans ce milieu alors que les sels divalents ou trivalents sont solubles et donnent des phénomènes électrocinétiques. On peut penser que la raison en est que les sels divalents peuvent s'ioniser sur une valence en donnant des ions volumineux alors que les ions monovalents ne le permettent pas. L'ion Na^+ ne pourra pas exister dans ce milieu, alors que l'ion RSO_3Ca^+ pourra exister. Le poids moléculaire de l'acide sulfonique (RSO_3H) doit être de 450 au minimum pour donner un sel soluble dans ce milieu.

L'association entre molécules, l'état micellaire de certaines de ces solutions pourront aussi, de ce point de vue, favoriser l'ionisation ; c'est dans les solutions où la conductivité est la plus forte que Bernelin a mis en évidence des phénomènes de transports de micelles.

Les mesures de conductivité dans ce milieu montre que la conductivité pour les mêmes solutions peut varier considérablement dans le temps (du simple au double par exemple). Les variations sont lentes tout au moins à température ambiante, l'état d'équilibre n'est atteint qu'au bout de plusieurs jours ; on peut interpréter ce fait comme dû à la formation de micelles, l'association entre molécules, dans un milieu visqueux surtout, n'atteignant que lentement un état d'équilibre. On ne comprendrait pas cette évolution lente vers un état d'équilibre si on avait affaire à une ionisation simple des molécules. Et ce fait laisse à penser aussi que l'on a bien des ions colloïdaux.

Les phénomènes électrocinétiques causés par des ions aux interfaces apportent une confirmation et une illustration de ce fait important : l'existence possible d'ions dans des milieux de faible constante diélectrique. Rappelons, avant d'aborder notre propre travail, les travaux réalisés en ce domaine.

b. Historique des études des phénomènes électrocinétiques en milieu hydrocarbure.

Le premier à observer un phénomène électrocinétique en milieu hydrocarbure fut QUINCKE qui constata l'électrophorèse de particules de quartz dans de la térébenthine (15). PERRIN, au contraire, ne put mettre en évidence de l'électro-osmose avec ce produit (peut-être à cause d'un champ électrique insuffisant : 90 V/cm) ou à cause des caractéristiques de son diaphragme poreux, peut-être aussi, tout simplement, parce que la térébenthine qu'il utilisa était mieux purifiée que celle de QUINCKE et ne contenait pas de produits ionisables. Toujours est-il que pendant longtemps, après cette première observation de QUINCKE, on considéra les phénomènes électrocinétiques comme négligeables ou inexistants en milieu hydrocarbure. Les auteurs qui essayèrent de mettre en évidence de l'électrophorèse se rendirent compte que la polarisation diélectrique masquait le phénomène d'électrophorèse, beaucoup moins important (POHL, SOYENKOFF (37) (38)), etc. Certains, cependant, mirent en évidence le phénomène d'électrophorèse mais lui dénièrent toute importance, en particulier dans le phénomène de stabilisation de suspension comme HAYEK (39) ou GEMANT (40). Les premiers auteurs à avoir mis en évidence d'une manière très nette le phénomène d'électrophorèse dans ce milieu, et à avoir réalisé des mesures valables, sont VAN DER MINNE et HERMANIE (41) (42). Ils étudièrent des suspensions de noir de carbone dans des solutions de picrate de tétraisoamylammonium ou de diisopropyl salicylate de calcium dans du benzène. En même temps, dans leur cellule, constituée essentiellement par un tube contenant la suspension et ayant des électrodes à chaque extrémité, ils mirent en évidence le phénomène d'électro-osmose par rapport à la paroi. L'observation du déplacement des particules se faisait au microscope, donc par une méthode de micro-électrophorèse.

A peu près simultanément A. J. RUTGERS et M. DE SMET (43) fabriquaient une cellule leur permettant de mettre en évidence et de mesurer les phénomènes d'électro-osmose et de potentiel d'écoulement dans des solutions de picrate de tétraisoamylammonium dans du dioxanne ou du benzène.

D'autres auteurs ont aussi étudié le phénomène d'électrophorèse sous l'angle de dépôts aux électrodes qui y est lié (d'une manière qui n'est pas simple d'ailleurs, à cause des phénomènes aux électrodes). VAN DER MINNE cite déjà des expériences de KERVOORT (41) ; H. KOELMANS et OVERBEEK ont aussi étudié ce sujet (44) (45).

Enfin, depuis quelques années, ces différentes expériences ont été reprises et développées avec des solutions de différents organosels (sulfonates, phénates et sulfosuccinates), dans différents hydrocarbures, à l'*Institut Français du Pétrole* (46) (47). Nous aurons l'occasion de développer ce dernier point au cours de l'exposé sur nos travaux que nous allons aborder maintenant.

II

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES ET ÉPAISSEUR DE LA DOUBLE COUCHE EN MILIEU HYDROCARBURE

L'étude des phénomènes électrocinétiques que nous avons menée en laboratoire a porté sur des solutions d'organosels (phénates, sulfonates, sulfosuccinates métalliques) dans différents hydrocarbures : pétrole lampant, cétane (ou hexadécane), squalane (ou hexaméthyltétracosane), huile de graissage.

Les suspensions utilisées pour l'électrophorèse étaient des suspensions de « particules charbon-

neuses » ou résidu d'huile usagée, obtenues par centrifugation, ou des suspensions de noir de carbone ou de particules de verre, dans les solutions décrites ci-dessus.

Nous avons repris l'étude des différents phénomènes électrocinétiques : électro-osmose, potentiel d'écoulement, électrophorèse, en pensant surtout au paramètre « épaisseur de la double couche ». Nous verrons comment, à partir de mesures d'électro-osmose ou de potentiel d'écoulement, il est possible de calculer l'épaisseur de la double couche. Pour faire ce calcul nous ferons des hypothèses simplificatrices sur la structure de la « double couche », que nous réduirons à une couche de Stern schématisée comme sur les figures 5 et 6. La couche à l'interface sera ainsi constituée par trois feuillets situés comme il suit :

— un premier feuillet sera la paroi du solide elle-même ;

— un deuxième feuillet sera formé par les ions adsorbés à la paroi, il représentera la couche d'Helmholtz ;

— un troisième feuillet représentera la partie mobile de la double couche où nous admettons donc une variation de potentiel linéaire en fonction de la distance à la paroi.

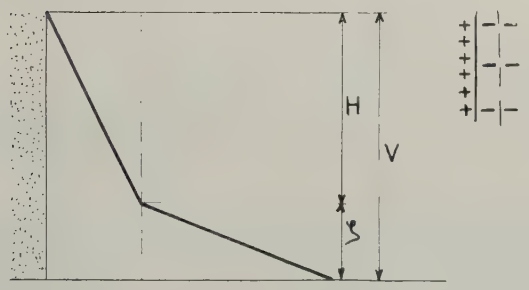


FIG. 5. — Couche de Stern schématisée.
(ζ de même sens que H)

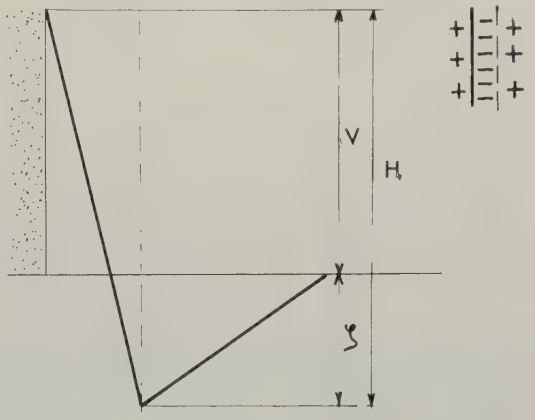


FIG. 6. — Couche de Stern schématisée.
(ζ de sens opposé à H)

Dans nos calculs, nous supposerons que la couche d'Helmholtz a une épaisseur négligeable devant le rayon des capillaires considérés et que les mouvements y sont inexistants.

Pour le troisième feuillet, qui représente la couche diffuse mobile, nous adoptons au fond l'image de Perrin dans ses calculs, mais en lui donnant une autre signification, ou encore l'image de Debye lorsqu'il assimile l'atmosphère ionique entourant un ion à une couche unique, située à une certaine distance.

C'est avec cette image schématisée de la couche double (fig. 5 et 6) que nous discuterons les résultats expérimentaux que nous avons obtenus pour les différents phénomènes électrocinétiques.

L'ÉLECTRO-OSMOSE

La vitesse d'électro-osmose se détermine généralement en mesurant le débit de liquide au travers d'un capillaire ou d'une membrane poreuse, sous l'effet d'un champ électrique. Parfois on mesure directement le débit (par déplacement d'un ménisque dans un tube horizontal comme l'a fait

PERRIN (15) par exemple, parfois on utilise une autre méthode qui consiste à mesurer la différence entre les niveaux atteint à l'équilibre dans les deux branches d'un tube en U portant à sa base un diaphragme et, de part et d'autre de celui-ci, des électrodes portées à un certain potentiel. C'est cette méthode qui a été utilisée à l'*Institut Français du Pétrole* par Mme BATIQUE (47) et c'est avec l'appareillage qu'elle a mis au point que nous avons travaillé (fig. 7).

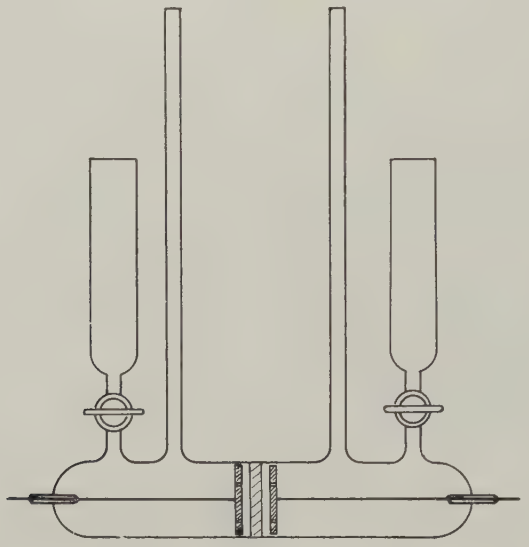


FIG. 7.
Cellule d'électro-osmose.

Le principe de cette méthode consiste à opposer au débit électro-osmotique le débit par « écoulement Poiseuille » sous l'effet des forces hydrostatiques. L'équilibre est atteint lorsque ces deux débits sont égaux.

L'équation classique de l'électro-osmose — équation [2], établie pour un capillaire — indique que la hauteur d'équilibre est inversement proportionnelle au carré du rayon du capillaire. En réalité l'établissement de cette équation suppose que la double couche a une épaisseur négligeable devant le rayon du capillaire — SMOLUCHOWSKI (48) (49). PERRIN (15), en particulier, le suppose implicitement lorsqu'il dit que la couche mobile va « se mouvant avec la vitesse uniforme et entraînant avec cette même vitesse tout le reste du liquide intérieur au tube ». Lorsque la double couche a une épaisseur non négligeable devant le diamètre du tube, il n'en est plus ainsi, nous le démontrerons par le calcul et par l'expérience.

Dans l'étude que nous allons faire de l'électro-osmose nous allons tout d'abord refaire un calcul analogue à celui de PERRIN, mais en supposant une épaisseur de double couche non négligeable par rapport au rayon du capillaire et, pour cela, nous définirons, pour commencer, les hypothèses du calcul.

Nous verrons alors quelles sont les déductions théoriques que l'on peut tirer du résultat de ces calculs, et nous les confronterons avec les résultats expérimentaux obtenus par Mme BATIQUE et par nous-même. Ces résultats ont été obtenus avec des diaphragmes poreux, nous les assimilerons donc à un faisceau de capillaires de même diamètre. Nous verrons particulièrement les possibilités de calcul d'épaisseur et de charge de la double couche à partir de notre calcul et des résultats expérimentaux.

Nous finirons ce chapitre par la critique des hypothèses que nous aurons été amené à faire sur la

structure de la double couche, sur l'assimilation du diaphragme à un faisceau de capillaires, sur la viscosité dans la double couche.

1. Théories de l'électro-osmose dans le cas d'une double couche épaisse.

a. Hypothèses et symboles utilisés.

Les calculs que nous allons faire supposeront que nous avons affaire à une cellule en U dont le diaphragme se réduit à un seul capillaire.

Pour simplifier les calculs, nous admettrons que la couche diffuse est constituée comme nous l'avons déjà décrit. Nous appellerons σ la densité superficielle de charges électriques du feuillet représentant cette couche diffuse.

Nous supposerons naturellement que le champ électrique E que nous créerons, sera parallèle à l'axe du capillaire. La force exercée par unité de surface sur la couche mobile de densité σ sera donc :

$$F = \sigma E \qquad [10]$$

Du point de vue hydrodynamique on fait les hypothèses habituellement admises pour l'établissement de la loi de Poiseuille :

1) L'écoulement ayant lieu à travers un tube horizontal et de faible diamètre, la pesanteur a un effet négligeable à l'intérieur du tube. (Le diaphragme vertical est considéré comme un faisceau de tubes horizontaux.)

2) Les forces d'inertie sont négligeables. Cette hypothèse, valable à l'équilibre où l'écoulement est permanent, rectiligne et à vitesse constante pour chaque filet parallèle à l'axe du tube, sera également très approchée dans les autres cas, car les variations de niveau dans les cellules sont relativement lentes. Nous admettons toujours que nous sommes en régime laminaire.

3) L'écoulement a lieu en couches cylindriques coaxiales par raison de symétrie.

4) La pression est constante dans chaque section transversale du tube.

5) Nous admettrons aussi dans un premier calcul que la viscosité du liquide demeure inchangée dans la double couche. (Nous verrons ensuite les modifications apportées au résultat, lorsqu'il n'en est plus ainsi).

Pour le calcul, nous orientons notre axe, confondu avec l'axe du tube, dans le sens des pressions décroissantes (c'est-à-dire dans le sens de la vitesse en écoulement Poiseuille) ou, ce qui revient au même, dans le sens contraire à l'orientation de la force électrique $E\sigma$, car les forces de pression et les forces électriques seront en opposition dans le phénomène d'électro-osmose. $E\sigma$ sera donc une quantité négative dans nos équations. Mais avant d'établir celles-ci, rappelons ou indiquons la signification des symboles que nous y utilisons :

σ : charge par centimètre carré de la double couche,
d : épaisseur de la double couche,
R_1 : $R - d$ = rayon du cylindre intérieur à la double couche,
ζ : potentiel électrocinétique,
E : champ électrique dans le capillaire que nous considérerons,
V_0 : vitesse d'électro-osmose,
η : viscosité en poises,
ε : constante diélectrique du milieu,
L : longueur du capillaire,
P : différence de pression entre chaque extrémité du capillaire,
h : différence de niveau du liquide entre les deux branches du tube en U correspondant à P

r : rayon du cylindre coaxial sur lequel se trouve le point M variable,
Q : débit de liquide dans le capillaire.

b. Établissement des équations.

Pour établir les équations, nous considérons un élément annulaire compris entre les deux cylindres de rayon r et $r + dr$ et deux sections droites distantes de dx (fig. 8), exactement comme dans l'établissement de la loi de Poiseuille.

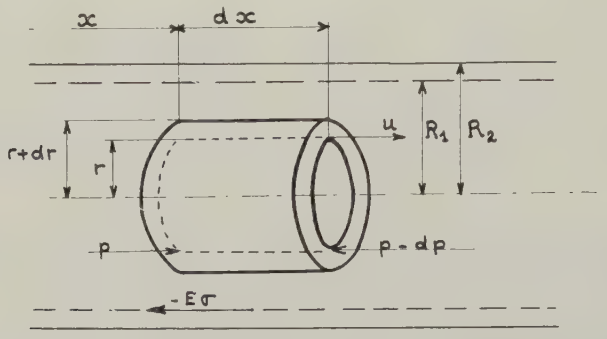


FIG 8.

Les forces s'exerçant sur cet élément sont en dehors de la couche σ.
Les forces de pression :

$$-2\pi r\, dr\, dp \qquad [11]$$

Les forces de viscosité :

$$2\pi\eta \frac{d}{dr}\left(r \frac{du}{dr}\right) dr\, dx \qquad [12]$$

En régime permanent, ces forces ont une somme nulle :

$$\frac{dp}{dx} = \frac{\eta}{r} - \frac{d}{dr}\left(r \frac{du}{dr}\right) \qquad [13]$$

L'intégration donne :

1) $$p = P_0 - ax \qquad [14]$$

P_0 étant la pression à l'entrée du capillaire où $x = 0$.
Si l'on considère le capillaire de longueur L, si on appelle P la différence de pression entre ses extrémités, on aura :

$$a = \frac{P_0 - p}{x} = \frac{P}{L} \qquad [15]$$

2) $$\frac{du}{dr} = -\frac{ar}{2\eta} + \frac{b}{r} = -\frac{Pr}{2\eta L} + \frac{b}{r} \qquad [16]$$

Pour avoir la valeur de b, il faut considérer les conditions aux limites et envisager les deux cas :
a) celui où r est plus petit que R_1, c'est-à-dire celui où l'on considère l'intérieur du tube, non compris la double couche ;
b) celui où r est compris entre R_1 et R, c'est-à-dire celui où l'on considère la zone annulaire délimitée par la couche mobile et la paroi du tube :
a) $r < R_1$.

On appelle alors u_1 la vitesse.

En ce cas on aura au centre $\frac{du}{dr} = 0$, d'où $b = 0$ et :

$$\frac{du_1}{dr} = -\frac{ar}{2\eta L} = -\frac{Pr}{2\eta L} \qquad [17]$$

b) $R_1 < r < R$.

On appelle u_2 la vitesse dans cette zone.

En ce cas, pour avoir la valeur de b, il faut considérer la force électrique agissant sur la couche σ en R_1. En régime permanent cette couche est en équilibre sous l'effet des forces électriques et des forces de viscosité, les forces de pression étant négligeables sur une couche infiniment mince ; on a donc :

Forces électriques agissant par unité de surface : $E\sigma$;

Forces de viscosité agissant de part et d'autre de cette surface :

$$-\eta \frac{du_1}{dr} + \eta \frac{du_2}{dr} \qquad [18]$$

d'où :

$$-\eta \frac{du_1}{dr} + \eta \frac{du_2}{dr} + E\sigma = 0 \qquad [19]$$

$$+\frac{PR_1}{2L} - \frac{PR_1}{2L} + \eta \frac{b}{R_1} + E\sigma = 0 \qquad [20]$$

et :

$$b = -\frac{E\sigma R_1}{\eta} \qquad [21]$$

$$\frac{du_2}{dr} = -\frac{Pr}{2\eta L} - \frac{E\sigma R_1}{\eta r} \qquad [22]$$

Une nouvelle intégration nous donnera la vitesse :

a) Pour l'intérieur du tube, non compris la double couche ($r < R_1$) :

$$u_1 = -\frac{Pr^2}{4\eta L} + C^{te} \qquad [23]$$

b) Pour la zone comprise entre les deux couches électriques ($R_1 < r < R$) :

$$u_2 = -\frac{P}{4\eta L} r^2 - \frac{E\sigma R_1}{\eta} \log_e r + C \qquad [24]$$

Cette vitesse s'annule pour $r = R$, d'où :

$$C = +\frac{P}{4\eta L} R^2 + \frac{E\sigma R_1}{\eta} \log_e R \qquad [25]$$

$$u_2 = \frac{P}{4\eta L} (R^2 - r^2) + \frac{E\sigma R_1}{\eta} \log_e \frac{R}{r} \qquad [26]$$

Sur la double couche on a $u_1 = u_2$; d'où :

$$u_1 = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - r^2) + \frac{E\sigma R_1}{\eta}\log_e \frac{R}{R_1} \qquad [27]$$

et, sur la double couche :

$$u_d = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - R_1^2) + E\sigma R_1 \log_e \frac{R}{R_1} \qquad [28]$$

α) Calcul des débits :

Nous calculons encore les débits en séparant les deux zones :

Premièrement :

$$r < R_1$$

$$Q_1 = \int_0^{R_1} 2\pi u_1 r\, dr \qquad [29]$$

On obtient, tous calculs faits :

$$Q_1 = \frac{\pi P}{2\eta L}\left[\frac{R^2R_1^2}{2} - \frac{R_1^4}{4}\right] + \frac{E\sigma R_1}{\eta}\log_e \frac{R}{R_1} \cdot \pi R_1^2 \qquad [30]$$

Deuxièmement :

$$R_1 < r < R$$

$$Q_2 = \int_{R_1}^{R} 2\pi u_2 r\, dr \qquad [31]$$

On obtient, tous calculs faits :

$$\frac{\pi P}{2\eta L}\left[\frac{R^4}{4} - \frac{R^2R_1^2}{2} + \frac{R_1^4}{4}\right] + \frac{E\sigma R_1}{\eta}\pi\left[-R_1^2\log_e \frac{R}{R_1} + \frac{R^2}{2} - \frac{R_1^2}{2}\right] \qquad [32]$$

Finalement nous avons pour le débit total :

$$Q = Q_1 + Q_2 = \frac{\pi P R^4}{8\eta L} + \frac{\pi E\sigma R_1}{2\eta}(R^2 - R_1^2) \qquad [33]$$

Cette expression peut s'écrire, en remplaçant R_1 par sa valeur $R - d$:

$$Q = \frac{\pi P R^4}{8\eta L} + \frac{\pi E\sigma}{2\eta} d \cdot (R - d)(2R - d) \qquad [34]$$

Cette équation, comme l'équation sur la vitesse de la double couche [28], est vraie lorsque agissent sur le liquide des forces de pression et une force électrique par l'intermédiaire de la double couche. Nous verrons qu'elle sera aussi utilisable dans le cas où le champ E est dû à un potentiel d'écoulement.

β) Calcul des énergies dissipées dans le capillaire :

L'énergie dissipée dans un film d'huile soumis à un cisaillement est, du fait des forces de viscosité :

$$\eta\left(\frac{du}{dr}\right)^2 dr \qquad [35]$$

pour une tranche d'épaisseur dr où « le taux de cisaillement » est $\frac{du}{dr}$, et par unité de surface.

De ce fait l'énergie dissipée dans le capillaire est (par unité de longueur) :

$$W = \int_0^{R_1} \eta 2\pi r \left(\frac{du_1}{dr}\right)^2 dr + \int_{R_1}^{R} \eta 2\pi r \left(\frac{du_2}{dr}\right)^2 dr$$

$$= \eta \int_0^{R_1} 2\pi r \cdot \frac{P^2 r^2}{4\eta^2 L^2} dr + \eta \int_{R_1}^{R} 2\pi r \left(-\frac{Pr}{2\eta L} - \frac{E\sigma R_1}{\eta r}\right)^2 dr$$

$$= \frac{\pi P^2 R^4}{8\eta L^2} + \frac{\pi PE\sigma R_1}{\eta L}(R^2 - R_1^2) + \frac{2\pi E^2\sigma^2 R_1^2}{\eta} \log_e \frac{R}{R_1} \qquad [36]$$

c. Discussion des équations.

Les résultats expérimentaux dont nous disposerons ont été obtenus avec des diaphragmes de verre fritté ; nous ferons l'hypothèse qu'ils peuvent être assimilés à un faisceau de capillaires de même dimension (rayon R). C'est là une hypothèse qui a été faite par de nombreux auteurs dont Perrin. Smoluchowski a démontré que les équations de l'électro-osmose et du potentiel d'écoulement (équation [2], [3] et [4]) sont valables, en admettant que la double couche a une épaisseur négligeable devant le rayon du capillaire et que la conductivité superficielle est faible devant celle du liquide. Nous admettons toutes ces hypothèses pour le moment, hormis celle sur l'épaisseur de la double couche ; nous les discuterons plus tard.

Les équations que nous allons examiner sont :

1) L'équation donnant le débit :

$$Q = \frac{\pi PR^4}{8\eta L} + \frac{\pi E\sigma}{2\eta} d \cdot (R - d)(2R - d) \qquad [34]$$

pour la hauteur d'équilibre et la cinétique de dénivellation.

2) L'équation donnant la vitesse de la double couche :

$$u_d = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - R_1^2) + \frac{E\sigma R_1}{\eta} \log_e \frac{R}{R_1} \qquad [28]$$

3) L'équation donnant l'énergie dissipée en frottement visqueux dans le phénomène d'électro-osmose :

$$W = \frac{\pi P^2 R^4}{8\eta L^2} + \frac{\pi PE\sigma R_1}{\eta L}(R^2 - R_1^2) + \frac{2\pi E^2\sigma^2 R_1^2}{\eta} \log_e R/R_1 \qquad [36]$$

Nous développerons ensuite le calcul de l'épaisseur de la double couche, obtenue à partir de l'équation [34].

Dans cette équation le premier terme du second membre correspond à « l'écoulement Poiseuille » dans le capillaire.

Le deuxième terme (qui est négatif dans l'expérience de l'électro-osmose puisque $E\sigma$ est opposé à P) correspond au débit par l'électro-osmose. Deux cas sont à considérer, celui où R_1 est très voisin de R, c'est-à-dire celui où l'épaisseur de la double couche d est très petite devant R, et celui où R_1 diffère sensiblement de R, c'est-à-dire celui où d n'est pas négligeable devant R.

1) *Cas où d est très petit devant R.*

En ce cas, nous aurons les équivalences :

$$R^2 - R_1^2 \simeq 2dR \qquad [37]$$

$$\log_e \frac{R}{R_1} \simeq \frac{d}{R} \qquad [38]$$

a) *Hauteur de l'équilibre :*

L'équation [34] devient en ce cas, en négligeant les termes du second ordre :

$$Q \simeq \frac{\pi P}{8\eta L} R^4 + \frac{\pi R^2}{\eta} E\sigma d \qquad [39]$$

ou :

$$Q = \frac{\pi P R^4}{8\eta L} + \frac{\pi R^2 \varepsilon \zeta E}{4\pi\eta} \qquad [40]$$

Ce sont là les équations classiques de l'électro-osmose mesurée dans des tubes en U.

La hauteur d'équilibre est atteinte lorsque le débit est nul. En ce cas, P_e étant la pression d'équilibre, il vient :

$$\frac{\pi P_e R^4}{8\eta L} = -\pi R^2 V_0 \qquad [41]$$

$$P_e = -\frac{8 V_0 L \eta}{R^2} \qquad [42]$$

Puisque la hauteur d'équilibre h_e est proportionnelle à P_e, on a bien :

$$h_e = \frac{K}{R^2} \qquad [43]$$

La hauteur d'équilibre est inversement proportionnelle au carré du rayon du capillaire.

b) *Cinétique de la dénivellation :*

Dans sa thèse, Mme Batique (40) a étudié la cinétique de la dénivellation dans un tube en U. Résumons rapidement son calcul :

L'équation [43] peut s'écrire :

$$\frac{dh}{dt} = Kh + V_0 \qquad [44]$$

avec :

$$\frac{dh}{dt} = \frac{Q}{\pi R^2} \qquad \text{et} \qquad K = \frac{\pi R^4}{8\eta L \pi R^2}$$

d'où, en considérant les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} \text{au temps } t &= 0 \qquad h = 0 \\ t &= \infty \qquad h = h_e \end{aligned}$$

$$Kt = \log_e \frac{h_e - h}{h_e} \qquad e^{Kt} = \frac{h_e - h}{h_e} \qquad [45]$$

Si on représente h en fonction e^{Kt}, on a une droite coupant l'axe des ordonnées au point (0,1) et

l'axe des abscisses au point $(h_e, 0)$ (fig. 9). K est déterminé par un écoulement Poiseuille sous le simple effet de la gravitation. En ce cas, avec de nouvelles conditions aux limites et en faisant :

$$V_0 = 0 \quad t = 0 \quad h = h_0 \qquad t = \infty \qquad h = 0$$

il vient :

$$t = \frac{1}{K} \log_e h - \frac{1}{K} \log_e h_0 \qquad [46]$$

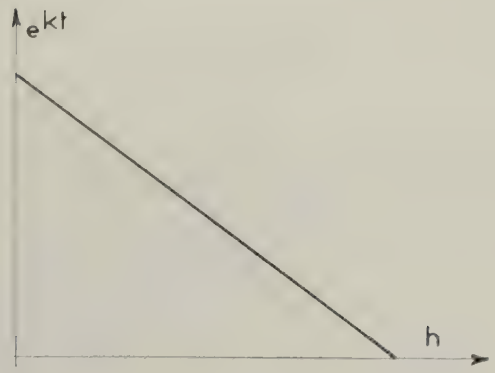


FIG. 9. — Cinétique de la dénivellation en électro-osmose.

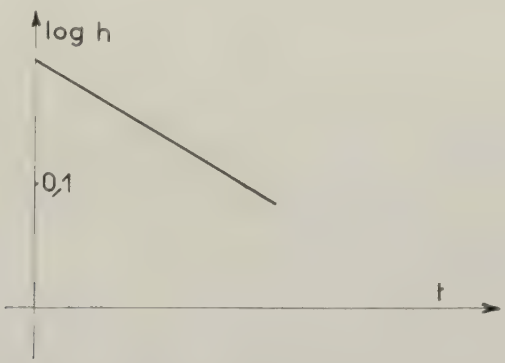


FIG. 10. — Cinétique de la dénivellation en écoulement, pour la détermination de K.

Nous aurons la valeur de K par la pente de la courbe $\log_e h$ en fonction de t (fig. 10).

c) *Vitesse de la double couche :*

L'équation [28] peut s'écrire :

$$u_d = \frac{P}{4\eta L} 2dR + \frac{E\sigma d}{\eta} \qquad [47]$$

Au cours d'une expérience d'électro-osmose nous serons toujours au-dessous du niveau d'équilibre, ou, au plus, à ce niveau.

On aura donc :

$$u_d - \frac{E\sigma d}{\eta} = \frac{PRd}{2\eta L} < \frac{P_e}{4\eta L} \cdot 2dR \qquad [48]$$

Suivant l'équation [44] nous avons :

$$P_e = -E\sigma d \cdot \frac{8L}{R^4} \qquad [49]$$

$$u_d - \frac{E\sigma d}{\eta} < 4 \cdot \frac{E\sigma d}{\eta} \cdot \frac{d}{R} \qquad [50]$$

Dans le cas où d est négligeable devant R, l'équation [47] se réduit donc à :

$$u_d = \frac{E\sigma d}{\eta} \qquad [51]$$

d) *Energie dissipée :*

Une démonstration exactement analogue à celle ci-dessus montrerait que, dans ce cas, seul le dernier terme de l'équation [36] est à prendre en considération. L'énergie dissipée du fait des forces de viscosité dans l'électro-osmose est, par unité de longueur :

$$W \simeq \frac{2\pi E^2 \sigma^2 R_1^2}{\eta} \log \frac{R}{R_1} \simeq 2\pi R \cdot \frac{E^2 \sigma^2 d}{\eta} \qquad [52]$$

ou :

$$W = 2\pi R \left(\frac{V_0}{d}\right)^2 d\eta \qquad [53]$$

Cette dernière équation signifie que, lorsque l'épaisseur de la double couche est très faible devant R c'est dans la double couche que se trouve dépensée la presque totalité de l'énergie dissipée dans le phénomène d'électro-osmose.

L'équation [51] indique que, dans ce cas, la double couche n'est presque pas ralentie par la contre-pression. Théoriquement ce ralentissement pourrait se détecter par une diminution de courant au cours de l'expérience d'électro-osmose ; pratiquement, dans ce cas au moins, la diminution de courant serait bien trop faible en valeur relative pour être décelée.

e) *Calcul du potentiel électrocinétique :*

Le potentiel électrocinétique en ce cas peut être calculé à partir de l'équation classique :

$$\frac{\pi P R^4}{8\eta L} = -\frac{\pi R^2 \varepsilon \zeta E}{4\pi\eta} \qquad [2]$$

ζ ainsi calculé est très voisin de $\frac{4\pi\sigma d}{\eta}$ en ce cas.

2) *Cas où* d, *l'épaisseur de la double couche, n'est plus négligeable devant R, le rayon du capillaire.*

C'est alors les équations complètes [33], [36], [28] qu'il faut considérer.

a) *Hauteur d'équilibre :*

Voyons l'équation [33] :

$$Q = \frac{\pi P R^4}{8\eta L} + \frac{\pi E \sigma}{2\eta} \cdot d\,(R - d)\,(2R - d)$$

Le reflux Poiseuille n'a pas changé, il est toujours égal à :

$$\frac{\pi P R^4}{8\eta L}$$

Le débit par électro-osmose :

$$\frac{\pi E \sigma}{2\eta} \cdot d\,(R - d)\,(2R - d)$$

a changé d'expression, il n'est plus proportionnel à R^2. En conséquence la hauteur d'équilibre n'est plus proportionnelle à $\frac{1}{R^2}$ mais à :

$$\frac{(R-d)\ (2R-d)}{2R^4}$$

$$h_e = K\ \frac{1}{2R^4}\ (R-d)\ (2R-d) \qquad [54]$$

Avant de développer les conséquences de cette équation, voyons comment varie dans ce cas la dénivellation.

b) *Cinétique de la dénivellation :*

L'équation 33 peut encore s'écrire :

$$\frac{dh}{dt} = Kh + v_1$$

v_1 ayant changé d'expression :

$$\left(\frac{\pi E \sigma d}{2\eta}\right)(R-d)\ (2R-d)$$

au lieu de :

$$\left(\frac{\pi R^2 E \sigma d}{\eta}\right)$$

L'intégration de cette équation donnera encore :

$$e^{Kt} = \frac{h_e - h}{h_e}$$

La représentation e^{Kt} en fonction de h donnera donc, en ce cas encore, une droite, K étant déterminé comme précédemment par l'écoulement Poiseuille. Les résultats trouvés par Mme Batique (47) ne seront donc pas en contradiction avec le fait que la double couche puisse avoir une épaisseur non négligeable par rapport à R.

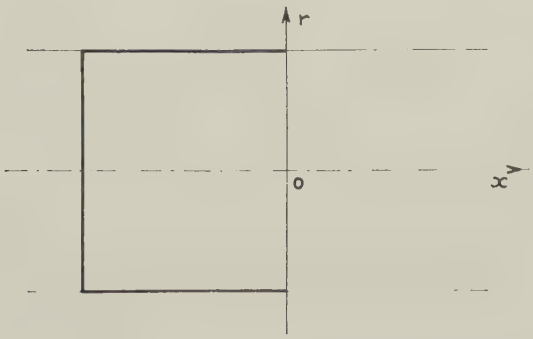
c) *Vitesse de la double couche :*

Dans le cas où nous sommes, la vitesse de la double couche :

$$u_d = \frac{P}{4\eta L}\ (R^2 - R_1^2) + \frac{E \sigma R^2}{\eta}\ \log_e \frac{R}{R_1}$$

peut varier d'une manière sensible en fonction de la dénivellation. Si le courant transporté par la double couche était important par rapport au courant total, cet effet pourrait être assez sensible pour devenir mesurable, mais, on a pu le constater lors de nos expériences, les variations de courant n'étaient pas assez sensibles. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous étudierons les potentiels et les courants d'écoulement.

Ces différents résultats sont illustrés par les figures 11, 12, 13 et 14. Ces figures représentent les vitesses en chaque point du liquide à l'instant 0 (sans contre-pression), et à l'équilibre, dans le cas d'une épaisseur de double couche négligeable (11 et 12), et dans le cas où elle ne l'est pas (13 et 14).



Courbe des vitesses dans le cas où l'on a $d \ll R$.

FIG. 11. — Courbe au temps o.

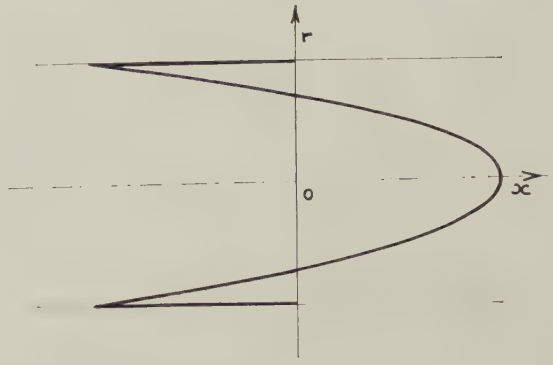
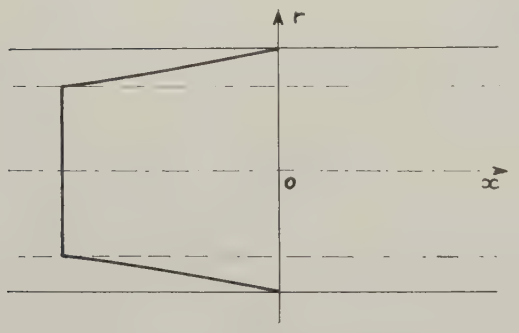


FIG. 12. — Courbe à l'équilibre.



Courbe des vitesses quand d n'est pas négligeable devant R.

FIG. 13. — Courbe au temps o.

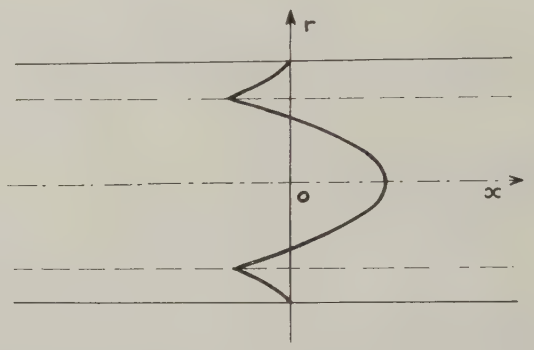


FIG. 14. — Courbe à l'équilibre.

d) *Energie dissipée :*

De même, dans ce cas, l'énergie dissipée doit être calculée à partir de l'équation complète.

$$W = \frac{\pi P^2 R^4}{8\eta L^2} + \frac{\pi P E \sigma R_1}{\eta L}(R^2 - R_1^2) + \frac{2\pi E^2 \sigma^2 R_1^2}{\eta} \log_e \frac{R}{R_1} \qquad [36]$$

Ce n'est plus seulement dans la double couche, mais aussi dans le reste du liquide qu'est dissipée l'énergie dans le phénomène d'électro-osmose avec contre-pression. Au départ, en l'absence de contre-pression, l'énergie dissipée dans la double couche est :

$$W = \frac{2\pi E^2 \sigma^2 R_1^2}{\eta} \cdot \log_e \frac{R}{R_1}$$

e) *Calcul du potentiel électrocinétique :*

Dans ce cas la valeur de ζ calculée par l'équation classique [2] est fausse.
La vraie valeur du potentiel électrocinétique est :

$$\frac{4\pi\sigma d}{\varepsilon}$$

La valeur calculée par l'équation classique est :

$$\zeta = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} \cdot \frac{R_1(R^2 - R_1^2)}{2R^2} = \frac{4\pi\sigma d}{\varepsilon} \cdot \frac{(R-d)(2R-d)}{2R^2}$$

Pourvu que d soit plus petit que R, elle est donc plus faible que la vraie valeur de ζ.

f) *Calcul de l'épaisseur de la double couche :*

L'équation [54] permet le calcul de l'épaisseur de la double couche. Nous allons développer ce point. Nous avons :

$$h_e = K \frac{1}{2R^4}(R-d)(2R-d) \qquad [54]$$

Supposons deux capillaires de rayons R et R', de même nature ; admettons, c'est une hypothèse, que dans ce cas, avec des solutions identiques, l'épaisseur de la double couche soit la même dans les deux capillaires et que la couche mobile ait même densité dans les deux cas. Le rapport des hauteurs atteintes à l'équilibre est alors :

$$\frac{h}{h'} = \frac{K \frac{1}{2R^4} \cdot (R-d)(2R-d)}{K \frac{1}{2R'^4} \cdot (R'-d)(2R'-d)} \qquad [55]$$

La valeur de K est la même pour les deux tubes suivant les hypothèses ; si on applique le même champ dans les capillaires, on aura donc finalement :

$$\frac{h}{h'} = \frac{R'^4}{R^4} \frac{(R-d)(2R-d)}{(R'-d)(2R'-d)} \qquad [56]$$

Équation qui, lorsque d est très petit devant R et R', est évidemment équivalente à :

$$\frac{h}{h'} = \frac{R'^2}{R^2}$$

Si on connaît les rayons R et R' de deux capillaires, une expérience d'électro-osmose permettra, par l'équation ci-dessus, de déterminer l'épaisseur de la double couche. Il suffira de déterminer h et h'.

Il faudra que R ou R' ne soient pas trop grands vis-à-vis de d, sinon les erreurs d'expérience donneront une imprécision trop grande dans la mesure de d.

Posons $R' = a\,R$. On suppose que R' est plus grand que R et que donc a est plus grand que 1.

L'équation [56] devient :

$$\frac{h}{h'} = a^4 \frac{(R-d)(2R-d)}{(aR-d)(2aR-d)} = a^2 \frac{2 - 3\frac{d}{R} + \left(\frac{d}{R}\right)^2}{2 - 3\frac{d}{aR} + \left(\frac{d}{aR}\right)^2} \qquad [57]$$

Nous avons adopté une solution graphique de cette équation qui en rend l'emploi aisé.

Tout d'abord nous traçons la courbe $2 - \frac{3d}{R} + \left(\frac{d}{R}\right)^2$ en fonction de $\frac{d}{R}$ (fig. 15).

Cette courbe permet de déterminer, en fonction de $\frac{d}{R}$, pour une valeur de a donnée, les quantités $2-\frac{3d}{R}+\left(\frac{d}{R}\right)^2$ et $2-\frac{3d}{aR}+\left(\frac{d}{aR}\right)^2$ et partant :

$$\frac{h}{h'}=a^2\cdot\frac{2-\frac{3d}{R}+\left(\frac{d}{R}\right)^2}{2-\frac{3d}{aR}+\left(\frac{d}{aR}\right)^2}$$

Sur le graphique de la figure 16 nous avons tracé des courbes donnant pour différentes valeurs de a les valeurs théoriques de $\frac{h}{h'}$ en fonction de $\frac{d}{R}$.

Ces courbes, on peut le constater, sont très tendues, du moins pour les faibles valeurs de a et les faibles valeurs de $\frac{d}{R}$. Voyons l'utilisation de ce graphique.

Utilisation du graphique (fig. 16) :

Ce graphique est destiné à déterminer rapidement l'épaisseur de la double couche, à partir de résultats expérimentaux. Pour l'utiliser, il faut connaître R et R', le diamètre des capillaires utilisés dans deux expériences d'électro-osmose en tube en U, avec le même échantillon, et h et h', les hauteurs d'équilibre correspondantes.

La connaissance de R et R' donne le rapport $a=\frac{R'}{R}$ et indique la courbe du graphique à utiliser ; le rapport $\frac{h}{h'}$ permet de déterminer alors la valeur $\frac{d}{R}$ et, partant, l'épaisseur de la double couche.

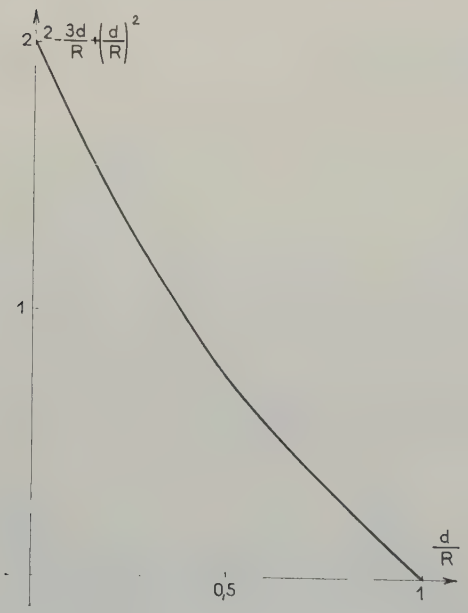


Fig. 15.

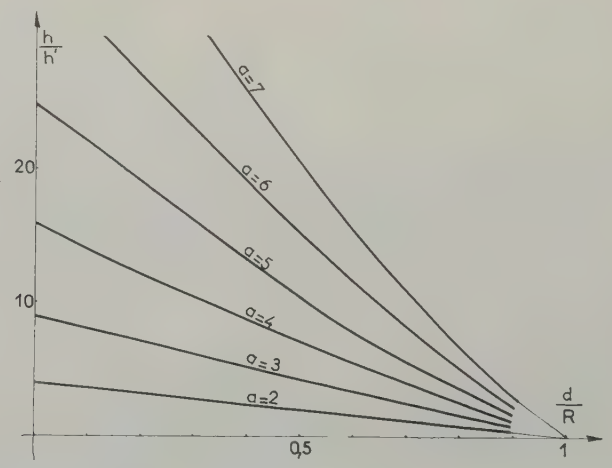


Fig. 16. — $\frac{h}{h'}=a^2\,\frac{2-3\frac{d}{R}+\left(\frac{d}{R}\right)^2}{2-3\frac{d}{dR}+\left(\frac{d}{dR}\right)^2}$

2. Résultats expérimentaux.

Tous nos résultats expérimentaux ont été obtenus avec des cellules à diaphragmes de verre fritté. Les phénomènes ne sont pas assez importants pour qu'il soit possible d'utiliser un capillaire unique à la base du tube en U ; d'autre part il est à peu près impossible de constituer un faisceau de capillaires réguliers et aussi fins que l'exigent nos expériences. Il nous faut donc, pour utiliser les résultats expérimentaux que nous avons obtenus, assimiler les verres frittés à un faisceau de capillaires dont il nous faudra déterminer le rayon et le nombre.

a. Étude des diaphragmes.

Pour déterminer le rayon des pores, nous avons étudié particulièrement un diaphragme par des méthodes d'écoulement et d'injection de mercure; ce diaphragme nous a servi de référence et nous avons déterminé le rayon des pores dans les diaphragmes que nous avons utilisés en comparant les hauteurs d'électro-osmose obtenues avec une solution où la concentration en organosel était très forte. En ce cas on peut admettre que la double couche a une épaisseur négligeable et que l'équation classique peut s'appliquer $\frac{h}{h'} = \frac{R'^2}{R^2}$ (pour un même champ électrique).

Le diaphragme de référence est un diaphragme pyrex n° 3 ; sur ce diaphragme nous avons d'abord fait une expérience d'électro-osmose avec une solution de sulfosuccinate d'aluminium dans du pétrole (solution à 40 %). La dénivellation atteinte a été de 10,9 mm pour une tension appliquée de 600 V, soit un champ de $\frac{600}{0{,}35} = 1\,700$ V/cm (0,35 cm est la distance entre électrodes).

La porosité de ce diaphragme, c'est-à-dire le rapport du volume vide au volume plein a été établie égale à 33 % (détermination par pesée de la quantité de liquide mouillant qui y entre).

La perméabilité de ce diaphragme, c'est-à-dire son aptitude à laisser circuler un fluide, a été mesurée et trouvée égale à 1 560 millidarcys (le darcy est la perméabilité d'un milieu qui laisse passer 1 cm³/s d'un fluide dont la viscosité est de 1 cPo, sous l'effet d'un gradient de pression de 1 atm/cm à travers une surface de 1 cm²).

La perméabilité permet de se faire une idée du rayon des pores moyennant certaines hypothèses.

Admettons que le diaphragme soit constitué par N capillaires de même diamètre R. Le débit sera, dans un cube de 1 cm de côté pour un liquide de viscosité = 0,01 Po :

$$Q = N \cdot \frac{\pi P R^4}{8 \times \eta L} = N \cdot \frac{\pi P R^4}{8 \times 0{,}01} \qquad [58]$$

Dans le cas présent le débit est, dans ce cas, de 1,560 cm³ d'après la mesure de perméabilité, pour $P = 981 \cdot 10^3$ baryes. On a donc :

$$1{,}56 = N \cdot \frac{\pi R^4 \cdot 981 \cdot 10^3}{8 \times 0{,}01} \qquad [59]$$

Le rapport du volume de vide sur le volume total est de 33 % ; admettons donc que le volume total intérieur des capillaires représentant le diaphragme soit 33 % du tout, ce qui correspond par unité de surface à 0,33 cm² comme section de N capillaires.

Il vient :

$$N = \frac{0{,}33}{\pi R^2} \qquad [60]$$

De l'équation [59] et de l'équation [60] on tire :

$$R = 6{,}2\ \mu$$

Cette mesure de perméabilité a été faite en faisant circuler un gaz. Nous avons fait une expérience analogue en y faisant circuler le liquide nous ayant servi dans l'expérience d'électro-osmose. Nous avons tracé la courbe d'écoulement dans le temps comme sur la figure 10, qui permet de calculer le débit correspondant à une dénivellation donnée. Par un calcul exactement semblable au précédent nous sommes parvenu à la valeur, $R = 8\mu$.

Il est probable que, dans ce cas, tous les pores ne sont pas en réalité remplis car on n'a pas soumis le diaphragme au vide avant remplissage. C'est dans ces conditions aussi que nous avons utilisé le diaphragme en électro-osmose.

En fait ce calcul, que PERRIN (15) préconisait, donne toujours des valeurs trop faibles suivant M. HOUPEURT (50).

Une technique d'injection au mercure nous renseigne sur la morphologie du diaphragme. Sur le graphique de la figure 17 est représenté en abscisse le pourcentage de vide rempli pour une certaine pression d'injection portée en ordonnée. A partir de ce graphique, on peut, connaissant la tension superficielle du mercure et l'angle de raccordement avec le verre, déterminer une valeur des rayons des pores correspondant à la pression nécessaire pour y faire pénétrer le mercure. On obtient le graphique de la figure 18 qui donne le « pourcentage » de volume (porté en ordonnées), correspondant à un rayon de pores donné (rayon des pores porté en abscisse). On constate que plus de 50 % des pores correspondent à un diamètre de 10 μ environ (du moins pour l'entrée des pores). Il semble que les pores soient assez réguliers dans ce genre de diaphragme.

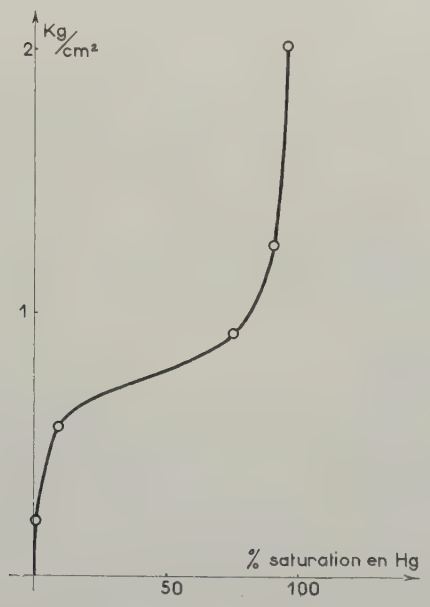


FIG. 17. — Courbe de pression d'injection de mercure.

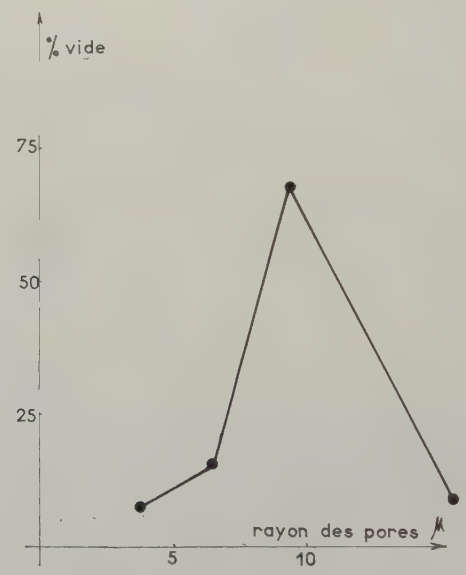


FIG. 18. — Répartition des rayons de pores.

Nous admettrons pour ce diaphragme un rayon de pores moyen de 10 μ en sachant que cette valeur peut être discutée.

Les caractéristiques des cellules 2, 3, 4, 5 ont été déterminées, comme nous l'avons dit, à partir des hauteurs de dénivellations atteintes en électro-osmose, avec une même solution concentrée

d'organosel (sel à 40 % de sulfosuccinate d'aluminium dans du pétrole), par application de la formule :

$$\frac{h}{h'} = \frac{R'^2}{R^2} \cdot \frac{E}{E'}$$

E et E' étant les champs appliqués correspondant à h et h'.

Nous avons porté sur le tableau I les caractéristiques des diaphragmes, les hauteurs de dénivellations atteintes en électro-osmose, le champ électrique correspondant et le rayon des capillaires, obtenus par comparaison avec la cellule 1.

Tableau I.

CELLULE N°	DIAPHRAGME VERRE FRITTÉ PYREX	HAUTEUR DE DÉNIVELLATION (mm)	CHAMP APPLIQUÉ (V/cm)	RAYON DES PORES (μ)
1	N° 3	10,9	1 700	10
2	N° 3	10,9	2 200	11,3
3	N° 4	149,4	2 200	3
4	N° 3	9,5	1 700	11,6
5	N° 4	44,1	1 700	5

b. Résultats expérimentaux d'électro-osmose.

1) *Épaisseur de la double couche.*

Nous avons réalisé deux séries d'expériences d'électro-osmose. Les deux séries d'expériences ont été faites avec des solutions à différentes concentrations du même organosel (dioctylsulfosuccinate d'aluminium) dans des pétroles différents.

Ce sel, préparé à partir du dioctylsulfosuccinate de sodium, a été choisi parce qu'il présente de bonnes qualités de solubilité et qu'il donne des solutions stables, même à forte concentration. Son analyse correspond à peu près à un atome d'aluminium pour deux radicaux d'acide ; ce n'est pas un corps pur, mais pratiquement il est à peu près impossible d'avoir des corps purs polaires ayant le poids moléculaire correspondant à une bonne solubilité dans les hydrocarbures.

Nous avons utilisé aussi pour cette étude deux couples de cellules différents. La première série a été faite avec les cellules 2 et 3, la seconde avec les cellules 4 et 5.

Tous les résultats ont été portés sur les tableaux II et III. Le tableau II représente les résultats de la première série d'échantillons obtenus à trois températures : 25° C, 37,5° C, 50° C avec un champ de 2 200 V/cm environ. Les variations de niveaux d'une température à l'autre sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience. Il faut remarquer que la viscosité n'intervient pas dans la dénivellation suivant l'équation [54].

Les résultats obtenus à 37,5° C ont été portés sur les courbes des figures 19 et 20.

Les rapports $\frac{h_3}{h_1}$ permettent, à l'aide du graphique 16, de calculer les épaisseurs de la double couche en prenant pour R_3 la valeur de 3 μ. Les résultats obtenus pour cette série d'échantillons sont portés sur le tableau IV.

Nous n'avons pas calculé l'épaisseur de la double couche pour les T° de 25 et 50° C, elles auraient

visiblement été les mêmes qu'à 37,5° aux erreurs d'expériences près suivant le tableau II. On peut rapprocher ce fait de l'équation classique de Debye-Hückel :

$$\frac{1}{\varkappa} = \sqrt{\frac{\varepsilon KT}{8\pi\eta e^2}} \qquad [61]$$

(valable pour les électrolytes où l'anion et le cation ont une seule valence), où n est la concentration du sel, e la charge de l'électron, ε la constante diélectrique, k la constante de Boltzmann, T la température absolue.

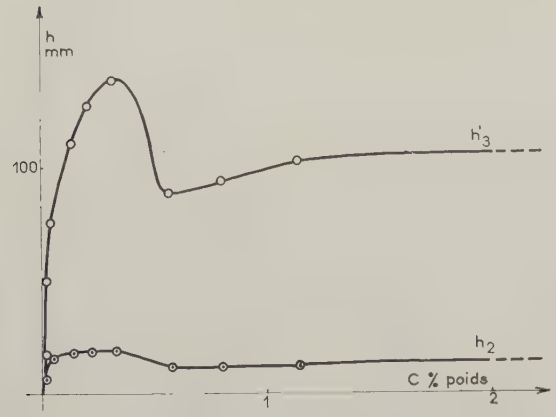


FIG. 19. — Electro-osmose : Hauteur de dénivellation.
Série I. Cellule 2 et 3.

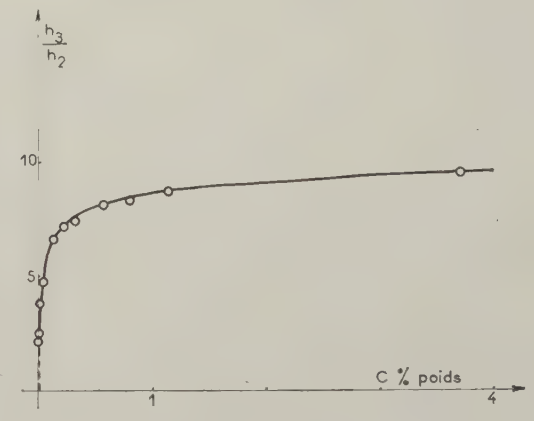


FIG. 20. — Série 1.

$\varkappa$ est un paramètre, qui dans certaines conditions, simplificatrices est tel que $\frac{1}{\varkappa}$ correspond à la distance de la paroi solide où se trouve le barycentre des charges de la couche mobile, c'est-à-dire que $\frac{1}{\varkappa}$ peut donc être considéré comme l'épaisseur de la double couche. Autrement dit, l'épaisseur de la double couche varierait comme $\sqrt{T}$, cette variation est de l'ordre des erreurs d'expérience en passant de 25 à 50° C.

Note : On peut démontrer que les valeurs d'épaisseur de double couche, calculées à partir de nos mesures d'électro-osmose, s'accordent assez bien avec les valeurs de $\frac{1}{\varkappa}$ pour les solutions très diluées que nous avons étudiées. Dans le milieu hydrocarbure, en effet, les concentrations en ions sont très faibles ; on peut s'en faire une idée à partir de la conductivité, en admettant qu'aux solutions très diluées les ions sont monovalents et qu'ils sont d'un ordre de grandeur dix fois supérieur à Cl^- ou K^+.

Le tableau III représente des résultats obtenus avec la seconde série d'échantillons composés du même organosel et d'un pétrole différent. Les mesures ont été faites ici à 50° C, dans les cellules 4 et 5, le champ appliqué était de 850 V/cm.

Ces résultats sont aussi représentés sur les figures 21 et 22. Le rapport $\frac{h_5}{h_4}$ a permis ici aussi, connaissant les rayons des capillaires correspondant au diaphragme, de calculer l'épaisseur de la double couche. Les résultats sont résumés dans le tableau V.

Tableau II.

TEMPÉRATURES (° C)	CONCENTRATIONS EN SEL D'Al DANS DU PÉTROLE (% en poids)	0,004	0,012	0,019	0,04	0,134	0,21	0,33	0,58	0,8	1,15	3,71	11,4	40 %
25	h_2 (mm)	1,5	7,7	14,4	16,4	16,6	17,8	18,6	10,4	10,8	11,1	12,9	13,7	10,9
	h_3 (mm)	2,8	18,2	54,5	87	110,6	130,3	140,7	86,1	89,2	95,1	120,1	142,9	149,4
	h_3/h_2	1,86	2,36	3,8	5,3	6,7	7,3	7,6	8,3	8,3	8,6	9,3	10,4	13,7
37,5	h_2 (mm)	4,9	6,6	13	15,7	16,5	17,7	18,5	10,6	11,1	11,5	13,3	14,6	10,8
	h_3	10,8	16,4	49,1	74,6	109,4	126,9	138,2	87	92,4	100,9	126,3	152,7	151,5
	h_3/h_2	2,2	2,5	3,8	4,7	6,6	7,2	7,5	8,2	8,3	8,8	9,5	10,5	14,0
50	h_2	4,2	5,3	11,6	14,2	15,5	17,3	18	10,3	10,9	11,4	13,8	14,6	10,5
	h_3	11,3	13,8	42,1	67,2	104,5	124,1	134,1	86,7	94,6	103,5	133,3	157,4	144,3
	h_3/h_2	2,7	2,6	3,6	4,7	6,7	7,2	7,45	8,4	8,7	9,1	9,7	10,8	13,7

Tableau III.

CONCENTRATIONS EN SELS D'Al DANS DU PÉTROLE (% en poids)	0,004	0,019	0,064	0,089	0,507	1,001	4	10	40
h_4 (mm)	0,3	1,3	3,7	3,8	4,8	4,8	5	4,8	4,4
h_5 (mm)	0,7	3,3	11,5	12,4	18	18,9	20,2	22,2	22,3
h_5/h_4	2,33	2,54	3,11	3,26	3,7	3,96	4,04	4,63	5,17

Tableau IV.

CONCENTRATIONS EN SELS D'Al DANS DU PÉTROLE (% en poids)	0,004	0,012	0,019	0,04	0,134	0,21	0,33	0,58	0,8	1,15	3,71	11,4
h_3/h_2	2,2	2,5	3,8	4,7	6,6	7,2	7,5	8,2	8,3	8,8	9,5	10,4
Épaisseur (μ)	2,5	2,3	2,1	1,9	1,65	1,35	1,3	1,1	1,1	1	0,9	0,65

Tableau V.

CONCENTRATION EN SELS D'Al DANS DU PÉTROLE (% en poids)	0,004	0,019	0,064	0,089	0,507	1,001	4	10	40
h_5/h_4	2,33	2,54	3,11	3,26	3,7	3,96	4,04	4,63	5,1
Épaisseur (μ)	2,75	2,5	1,95	1,75	1,35	1,1	1	0,6	

Tableau VI.

ÉCHANTILLON N°	SEL D'Al (% en poids)	P (baryes)	d (cm)	$R_1(R^2 - R_1^2)$	PR^4	$\sigma = \frac{PR^4}{4R_1(R^2 - R_1^2)LE}$	CHARGES (e/cm^2)	(ζ mV)	SURFACE OCCUPÉE PAR UNE CHARGE ÉLÉMENTAIRE (Å$^2 \cdot 10^6$)
1	0,004	23,5	$2,75 \cdot 10^{-4}$	$498,1 \cdot 10^{-12}$	$425\,350 \cdot 10^{-16}$	$213 \cdot 10^{-4}$	$43 \cdot 10^{-6}$	9,6	$230 \cdot 10^6$
2	0,019	102	2,5 —	471,4 —	1 846 200 —	979 —	203 —	40	49,1 —
3	0,064	290	1,95 —	407 —	5 249 000 —	3 280 —	682 —	104	14,9 —
4	0,089	299	1,75 —	416,6 —	5 411 900 —	3 560 —	742 —	102	13,5 —
5	0,507	377	1,35 —	337,7 —	6 823 700 —	5 550 —	1 150 —	123	8,7 —
6	1,001	377	1,1 —	284,6 —	6 823 700 —	6 370 —	1 325 —	115	7,6 —
7	4	392	1 —	235,7 —	7 095 200 —	7 520 —	1 565 —	125	6,3 —
8	10	377	0,6 —	149,6 —	6 823 700 —	11 403 —	2 372 —	112	4,2 —

On constate que les valeurs d'épaisseur de double couche sont du même ordre de grandeur que dans la première expérience, alors que les résultats d'électro-osmose différaient d'allure (comparer les courbes 19 et 21). Ces dernières différences sont dues, pensons-nous, au changement de pétrole d'une manipulation à l'autre. Dans le deuxième cas le pétrole avait été soigneusement desséché sur sodium.

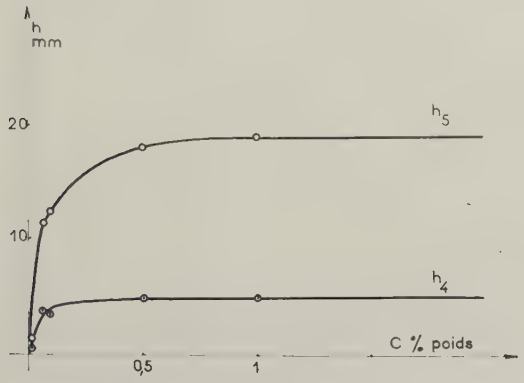


FIG. 21. — Electro-osmose : hauteur de dénivellation. Série II. Cellule 4 et 5.

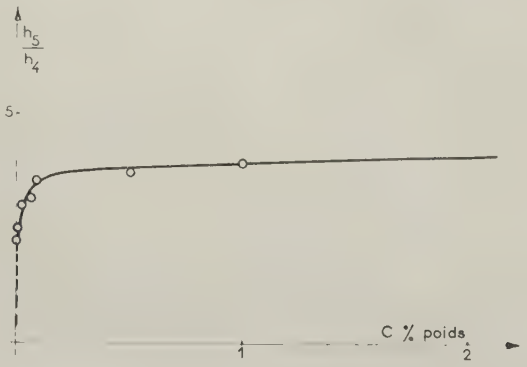


FIG. 22. — Série II.

2) *Calculs de* ζ *et* σ.

Il est possible, à partir de l'équation [33] et de la hauteur d'équilibre, de calculer la charge par centimètre carré en admettant les hypothèses simples faites au départ, de même que le potentiel électrocinétique réel, celui-ci étant égal à $\frac{4\pi\sigma d}{\varepsilon}$.

Les résultats calculés pour la deuxième série d'échantillons sont représentés sur le tableau VI. Les hauteurs d'électro-osmose correspondent à la cellule 4 pour laquelle on a :

$$R = 11{,}6 \cdot 10^{-4}\,\text{cm}$$

Nous avons calculé les charges en unités électrostatiques et en « nombre d'électrons », le potentiel a été calculé en millivolts.

Nous avons aussi calculé la surface occupée par une charge élémentaire, elle est notablement plus grande que celle occupée par une même charge en milieu aqueux si l'on admet les chiffres donnés par DARMOIS (51) ou MAC BAIN (52).

DARMOIS donne une surface de 45 à 3 600 Å^2 par ion pour une paroi en contact avec de l'eau pure. Pour calculer ce chiffre, il est vrai, il admet une épaisseur de double couche de $3 \cdot 10^{-8}$ cm, c'est-à-dire infiniment plus mince que celle que nous avons calculée.

Ces résultats ne sont pas à prendre à la lettre, ils schématisent la couche mobile constituée en réalité par un mélange des deux ions, et les chiffres que l'on trouve représentent, en quelque sorte, l'excédent des ions d'un signe donné. Nous allons maintenant nous arrêter quelque temps sur l'examen critique des hypothèses simplificatives que nous avons cru pouvoir faire, pour mieux comprendre et mieux définir la portée des résultats que nous avons trouvés.

3. Critique des hypothèses.

a. L'image d'un condensateur plan ne représente qu'imparfaitement la double couche.

Nous avons, dans nos calculs, supposé que la partie diffuse de la double couche était en quelque sorte une « couche de Perrin ».

Il est évident que c'est là une représentation ne correspondant pas à la réalité, toutes les théories sur ce point admettent aujourd'hui que la couche mobile est diffuse (Gouy, Debye, Huckel, Stern). Le choix se justifie cependant, d'une part parce que c'est l'hypothèse la plus simple donnant les calculs les plus simples, d'autre part parce que dans l'état actuel de nos connaissances on n'aurait pu appliquer aucune théorie correctement. L'état de la solution (solution vraie ou micellaire), l'état d'ionisation ne sont pas bien connus en ces milieux ; on ne connaît donc ni « l'unité cinétique », ni la concentration en ions, qu'il faudrait connaître pour appliquer n'importe quelle théorie.

Nous allons considérer rapidement le sens à donner aux résultats obtenus en envisageant le cas d'une couche mobile plus complexe.

Soit ρ la densité cubique de charges dans la double couche, cette quantité est fonction du rayon. On admettra qu'on est dans le cas le plus simple, où ρ est constant en signe et diminue progressivement de la paroi à une certaine distance d où l'on a $\rho \simeq 0$ (c'est-à-dire que les charges positives et négatives y sont en égalité).

On peut écrire suivant l'équation de Poisson :

$$\rho = \frac{\varepsilon}{4\pi} \cdot \frac{d^2\psi}{dr^2} \qquad [62]$$

ψ étant le potentiel qui peut être considéré comme une fonction de r.

La force s'exerçant par unité de surface sur une couche d'épaisseur dr est alors dans la zone de la couche mobile :

$$F = E\rho\, dr \qquad [63]$$

ou :

$$F = E f(r)\, dr \qquad [64]$$

Dans ce cas l'équation [20] devient :

$$\frac{du_2}{dr} = -\frac{Pr}{2\eta L} + \frac{EF(r)}{\eta} \qquad [65]$$

L'équation [15] donnera :

$$\frac{du_1}{dr} = -\frac{Pr}{2\eta L} \qquad [66]$$

Des intégrations successives donneront, en tenant compte des conditions aux limites :

$$u_1 = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - r^2) + \frac{E}{\eta}(\mathcal{F}(R_1) - \mathcal{F}(R)) \qquad [67]$$

$$u_2 = \frac{P}{4\eta L}(R^2 - r^2) + \frac{E}{\eta}(\mathcal{F}(r) - \mathcal{F}(R)) \qquad [68]$$

Le débit total sera alors :

$$Q = \frac{\pi P}{8\eta L} R^4 + \frac{E}{\eta} g(R, R_1) \qquad [69]$$

Finalement l'équation obtenue a une forme analogue à [33].

On sait, d'après les théories classiques, que si la double couche a une épaisseur très fine par rapport au rayon du capillaire cette équation prendra la forme :

$$Q \simeq \frac{\pi P R^4}{8\eta L} + \pi R^2 V_0 \qquad [70]$$

Si la double couche a une épaisseur non négligeable par rapport au rayon du capillaire, le débit par électro-osmose sera modifié et ne sera plus proportionnel à πR^2. A la condition que la densité électrique σ soit fonction seulement de la distance à la paroi du capillaire, le calcul reviendrait à remplacer la couche unique que nous avons considérée, par une infinité de couches, agissant comme celle que nous avons considérée. Qualitativement les résultats resteraient les mêmes et la diminution du débit par électro-osmose due à l'épaisseur de la double couche serait relativement plus importante dans le capillaire le plus fin. De ce point de vue donc demeurent les conclusions importantes : le fait que les hauteurs de dénivellations atteintes ne soient pas inversement proportionnelles au carré du rayon du capillaire, indique que l'épaisseur de la double couche n'est pas négligeable vis-à-vis de celui-ci ; le fait que le rapport des hauteurs atteintes dans deux cellules aux capillaires de rayons différents varie de manière régulière avec la concentration, indique une variation régulière de l'épaisseur de la double couche (diminution avec la concentration).

On pourrait, dans le cas d'un capillaire donné, parler de la « couche de Perrin équivalente » comme de la simple couche donnant les mêmes résultats du point de vue débit électro-osmotique ; en réalité, cette définition n'aurait un sens bien défini que dans le cas d'une double couche plane ; le rayon de courbure du capillaire ne peut être négligé dans le cas d'une épaisseur non négligeable de la double couche : ainsi nous avons supposé, pour l'établissement de nos équations, que la charge unitaire σ et l'épaisseur de la double couche étaient les mêmes dans des capillaires différents, quel que soit leur rayon. Si on admet une densité cubique fonction exclusivement de la distance d à la paroi, les volumes correspondant à la même densité seront proportionnels, dans un cas, à $2\pi (R - d)$ et, dans l'autre, à $2\pi (R' - d)$. Les volumes se trouveront dans des rapports différents de $\frac{R}{R'}$ si d n'est pas négligeable vis-à-vis de R. L'emplacement de la couche σ ne sera donc pas la même dans les deux cas, il est évident qu'elle sera plus proche de la paroi dans le cas du capillaire le plus fin.

Il faut aussi considérer le fait que le rayon de courbure peut modifier la topographie de la double couche. Un rayon de courbure accentué doit avoir tendance à comprimer la double couche, les charges de même signe se repoussant mutuellement. Une diminution de l'épaisseur de la double couche ralentit naturellement la vitesse d'électro-osmose.

Ces deux considérations que nous venons de faire peuvent, à première vue, apporter une explication au fait que la hauteur atteinte dans des capillaires fins est plus faible que celle prévue suivant la théorie classique en électro-osmose, mais à condition que l'épaisseur de la double couche ne soit pas négligeable vis-à-vis du rayon du capillaire ; par contre elle n'apporte pas d'explication au fait que la hauteur atteinte se rapproche de la hauteur prévue à mesure qu'augmente la concentration en sel. Dans ce cas, si on admet que la charge unitaire (volumique) augmente avec la concentration, le phénomène de compression doit aller en s'accentuant, l'écart entre les hauteurs atteintes et celles prévues, aller en augmentant. Or les résultats expérimentaux contredisent ce fait. C'est donc que l'épaisseur de la double couche a un rôle plus important sur ces phénomènes, que son épaisseur va en diminuant avec la concentration et qu'elle a des dimensions non négligeables vis-à-vis du rayon du capillaire. L'objection faite peut donc porter sur l'interprétation quantitative précise des résultats, non sur l'interprétation qualitative.

Sur ce point il faut cependant faire une restriction, à savoir qu'on ne sait pas en réalité comment la formation de micelles qui va en s'accentuant avec la concentration peut perturber la double couche. Le raisonnement que nous avons fait, qui serait valable certainement pour un liquide ionisant comme l'eau avec un électrolyte fort, n'est peut-être plus valable ici. Nous ne connaissons malheureusement pas assez les phénomènes mis en cause pour pouvoir en dire plus.

b. Conductivité superficielle des diaphragmes.

Nous avons fait nos expériences avec des diaphragmes poreux et nous les avons, pour le calcul,

assimilé à des faisceaux de capillaires poreux. C'est là une approximation qui n'est pas tout à fait exacte.

Overbeek, Wijga, Mazur ont montré qu'en électro-osmose un diaphragme n'est pas tout à fait assimilable à un capillaire ou un faisceau de capillaires. En particulier, du fait de l'irrégularité des diaphragmes et de la conductivité superficielle, les potentiels électrocinétiques mesurés et donc les hauteurs atteintes sont plus faibles que ceux correspondant à un faisceau de capillaires réguliers.

A priori cette théorie de Wijga et Overbeek va dans le sens des résultats expérimentaux. C'est pour les faibles concentrations, pour les diaphragmes aux pores fins que la conductivité superficielle joue, relativement à la conductivité par le sein du liquide, un rôle important. Mais il faut noter que les verres frittés que nous avons utilisés semblent avoir, suivant l'étude morphologique faite (fig. 18), une régularité remarquable pour un corps poreux. D'autre part, la conductivité superficielle peut jouer un rôle important à faible concentration ; il n'en est plus de même à forte concentration et le phénomène que nous avons mis en évidence y existe toujours.

Nous avons porté sur le tableau VII la résistance des cellules 4 et 5 en fonction de la concentration en sel. Si au début la résistance de la cellule 5 semble plus faible, il n'en est plus de même à partir d'une certaine concentration (de l'ordre 1 %). Les différences sont d'ailleurs de l'ordre des erreurs d'expérience, car les mesures de conductivité dans ce milieu sont imprécises du fait que l'état d'équilibre des ions et micelles n'est acquis que lentement.

Il faut aussi remarquer que l'on a affaire à des diaphragmes de même nature dont le diamètre de pores diffère assez peu d'une cellule à l'autre (5 μ et 11,6 μ) et que, donc, les conductivités superficielles ne diffèrent pas dans des proportions pouvant amener des différences de l'ordre de celles trouvées dans les expériences d'électro-osmose. Ici encore nous pensons que l'objection faite peut porter sur l'interprétation quantitative du phénomène dans le cas de faible concentration en organosel ; elle ne peut être admise comme une explication satisfaisante et totale du phénomène observé.

Tableau VII.

ÉCHANTILLON N°	CONCENTRATION (% en poids)	R_4 (Ω)	R_5 (Ω)
1	0,004	$0{,}63 \cdot 10^{11}$	$0{,}3 \cdot 10^{11}$
2	0,019	$3 \cdot 10^{10}$	$2{,}8 \cdot 10^{10}$
3	0,064	$1{,}4 \cdot 10^{10}$	$1{,}1 \cdot 10^{10}$
4	0,089	$3{,}6 \cdot 10^{9}$	$8{,}4 \cdot 10^{9}$
5	0,507	$2{,}4 \cdot 10^{9}$	$1{,}8 \cdot 10^{9}$
6	1,001	$1{,}3 \cdot 10^{9}$	$1{,}35 \cdot 10^{9}$
7	4	$4 \cdot 10^{8}$	$4{,}5 \cdot 10^{8}$
8	10	$9{,}5 \cdot 10^{8}$	$9{,}5 \cdot 10^{8}$

c. Viscosité dans la double couche.

Dans les équations que nous avons établies nous avons supposé que la viscosité dans la double couche était la même que dans le liquide, cette hypothèse n'est pas certaine a priori ; nous allons examiner ce que deviennent nos équations dans le cas où la viscosité dans la double couche diffère de la viscosité du liquide.

On appelle η_2 la viscosité du liquide dans la double couche, η_1 la viscosité du liquide loin de la paroi.

En ce cas, tous calculs faits, l'équation [27] donnant la vitesse dans la double couche devient :

$$u_2 = \frac{P}{4\eta_2 L}(R^2 - r^2) + \frac{E\sigma R}{\eta_2}\log_e \frac{R}{r} \qquad [71]$$

et la vitesse pour $r < R_1$:

$$u_1 = \frac{PR_1^2}{4L}\left(\frac{1}{\eta_1} - \frac{1}{\eta_2}\right) + \frac{PR^2}{4\eta_2 L} - \frac{Pr^2}{4\eta_1 L} + \frac{E\sigma R_1}{\eta_2}\log_e \frac{R}{R_1} \qquad [72]$$

ce qui donne pour le débit, tous calculs faits :

$$Q = \frac{\pi R_1^4}{8L}\left(\frac{1}{\eta_1} - \frac{1}{\eta_2}\right) + \frac{\pi R^4}{8\eta_2 L} + \frac{\pi E\sigma R_1}{2\eta_2}(R^2 - R_1^2) \qquad [73]$$

Un calcul analogue à celui de Poiseuille montrerait que l'écoulement sous les seules forces de pression aurait un débit :

$$Q = \frac{\pi PR_1^4}{8L}\left(\frac{1}{\eta_1} - \frac{1}{\eta_2}\right) + \frac{\pi PR^4}{8\eta_2 L} \qquad [74]$$

Une discussion analogue à celle que nous avons déjà faite montrait que la cinétique de la dénivellation donnerait une droite dans la représentation de la dénivellation $e^{\kappa t}$ en fonction de h.

La hauteur d'équilibre serait modifiée et deviendrait proportionnelle à :

$$\frac{(2R - d)(R - d)}{R^4 + (R - d)^4 \dfrac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1}} \qquad [75]$$

expression égale à $\dfrac{1}{R^2}$ pour d très petit, et à :

$$\frac{(2R - d)(R - d)}{R^4}$$

pour $\eta_2 = \eta_1$.

Le rapport des hauteurs atteintes avec deux capillaires différents serait alors :

$$\frac{h}{h'} = \frac{(2R - d)(R - d)}{(2R' - d)(R' - d)} \cdot \frac{R'^4 + (R' - d)^4 \dfrac{\eta_2 - \eta_1}{\eta_1}}{R^4 + (R - d)^4 \dfrac{\eta_2 - \eta_1}{n_1}} \qquad [76]$$

Là encore, le rapport des niveaux atteints dans des capillaires différents ne peut différer des valeurs théoriques que si d n'est pas négligeable devant R.

L'équation [74] peut servir théoriquement à déterminer si la viscosité dans la couche mobile diffère réellement de la viscosité dans le sein du liquide en comparant des temps d'écoulement au travers de diaphragmes et celui dans des capillaires relativement gros, mais il faudrait pour cela pouvoir faire des mesures de viscosité très précises et pouvoir supprimer les potentiels d'écoulement comme nous le verrons dans la suite.

En conclusion des différentes critiques que nous avons formulées vis-à-vis de nos hypothèses : topographie de la double couche, courbure de celle-ci, intervention de la conductivité superficielle ou de la viscosité dans la double couche, nous retiendrons que, finalement, il semble bien que le phénomène mis en évidence, à savoir l'évolution du rapport des hauteurs d'équilibre $\dfrac{h}{h'}$, en fonction

de la concentration, ne peut trouver son explication que dans la variation d'épaisseur de la double couche. Les valeurs théoriques données ne sont pas à prendre d'une manière absolue, mais l'ordre de grandeur doit être correct (la suite de notre exposé confirmera, nous le pensons, ce point de vue).

POTENTIEL D'ÉCOULEMENT

Le phénomène de potentiel d'écoulement ou de force électromotrice de filtration constitue en quelque sorte le phénomène inverse de l'électro-osmose, si du moins on admet la théorie de la double couche. Suivant cette théorie, le potentiel d'écoulement s'explique comme il suit : lorsqu'un liquide coule dans un capillaire alors qu'il s'est formé une double couche à la paroi, le liquide entraîne la couche mobile contenant en plus grand nombre des ions d'un certain signe ; cet entraînement constitue un courant. Du fait de ce déplacement d'ions il se produit un déséquilibre dans la concentration en ions à chaque extrémité du capillaire ; lequel déséquilibre crée un potentiel qui a tendance à diminuer la vitesse de la couche mobile et à créer un courant en sens inverse. Un potentiel d'équilibre sera atteint quand les deux courants aller et retour seront égaux, c'est ce potentiel qu'on appelle le potentiel d'écoulement.

Il serait peut-être plus intéressant de considérer le paramètre « courant d'écoulement » à potentiel nul. En effet, un écoulement de liquide dans un diaphragme peut créer un courant électrique, même sans potentiel, en début d'écoulement par exemple, ou dans un diaphragme conducteur. Le potentiel d'écoulement créé, d'autre part, dépend de paramètres étrangers à l'interface et à la double couche (résistivité de la solution, résistivité de la matière constituant le diaphragme). Nous verrons aussi que, du fait du potentiel d'écoulement, la couche mobile se trouve ralentie, et cela d'une manière différente suivant les caractéristiques de la solution et du diaphragme ; le courant d'écoulement, à potentiel nul, lui, dépend essentiellement de la structure ionique de l'interface.

Dans l'exposé que nous allons faire sur ce phénomène nous décrirons d'abord l'appareillage que nous avons utilisé pour nos mesures avec des solutions d'organosels en milieu hydrocarbure.

Nous donnerons ensuite des résultats expérimentaux qui nous permettront de vérifier certaines lois classiques et d'en discuter d'autres. Nous tiendrons compte, dans la discussion de ces résultats, de l'épaisseur non négligeable de la double couche et verrons comment ces résultats permettent aussi, par une équation tout à fait analogue à celle utilisée avec les potentiels d'écoulement, de retrouver l'épaisseur de la double couche.

En considérant les relations entre le potentiel d'écoulement et l'électro-osmose, nous verrons que, dans les cas que nous avons étudiés, certaines équations classiques doivent être modifiées : l'équation $\frac{Q}{I} = \frac{E_p}{P} = \frac{2\zeta}{4\pi\eta\lambda}$ n'est plus vraie. L'écoulement peut, dans un tube isolant fin, se trouver modifié, la loi de Poiseuille ne peut s'appliquer sans correction.

1. Appareillage utilisé.

La caractéristique particulière au milieu que nous avons étudié est la faible conductivité. Les débits de courant que nous aurons à déceler seront extrêmement faibles et, si les potentiels d'écoulement sont relativement élevés, nous le verrons, il faudra, pour les déterminer, un appareil à très grande impédance d'entrée. Voyons rapidement quels sont les appareils que nous avons utilisés, cellule, appareil de mesure de courant, appareil de mesure de potentiel.

La cellule est du type de celle utilisée pour l'électro-osmose avec cependant une modification importante pour les mesures : les électrodes d'acier inoxydable ont été déplacées et plaquées contre

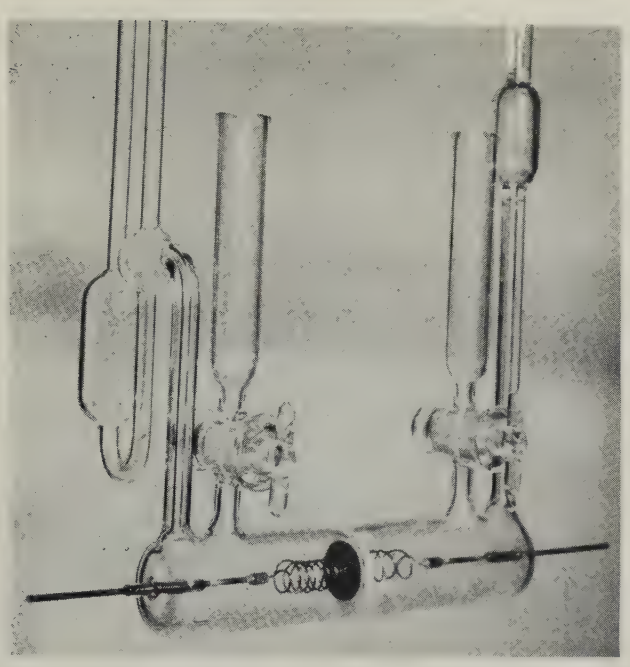


FIG. 23. — Cellule pour mesure du potentiel d'écoulement.

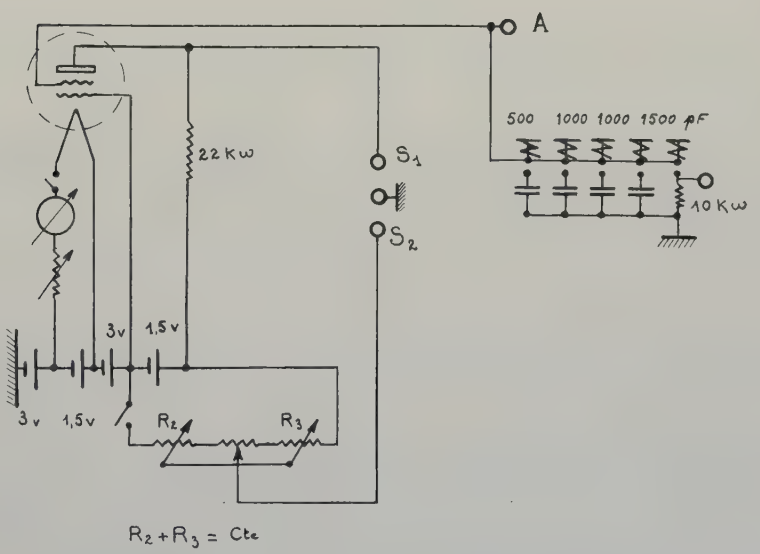


FIG. 24. — Schéma de montage de la lampe électromètre.

le verre fritté sous la pression de petits ressorts. En effet le liquide a une faible conductivité et, si les électrodes sont écartées, il peut y avoir dans le liquide des pertes d'intensité de courant. Les cellules 4 et 5 sont de ce type (fig. 23).

La matière du diaphragme devra être très peu conductrice pour que l'on puisse observer ces phénomènes dans ce milieu, le verre fritté répond à cet impératif.

Les mesures de potentiel ont été faites à l'aide d'une lampe électromètre montée suivant la figure 24 (1). L'impédance d'entrée de cette lampe est de 10^{14} Ω environ. La sortie est branchée soit sur un voltmètre électronique, soit sur un millivoltmètre enregistreur (fig. 25).

Des condensateurs montés en parallèle à l'entrée de la lampe électromètre permettent des mesures de courant dans la cellule par charge de condensateur, mais nous avons utilisé couramment pour cet usage un appareil commercial « L'Iso R Mètre » de la maison *Lemouzy*, permettant des mesures de résistance de 10^{14} Ω et de courants de l'ordre 10^{-12} A en continu sur des circuits à haute résistivité.

Nous allons maintenant examiner les différentes mesures réalisées avec ces appareils : potentiel d'écoulement et courant.

2. Mesures réalisées.

a. Potentiel d'écoulement.

Les potentiels d'écoulement que nous avons observés peuvent être très forts, nous avons obtenu des différences de potentiel de l'ordre du volt, pour des différences de niveau d'environ 1 mm, avec certaines solutions.

Dans tous les cas étudiés, nous avons observé une relation linéaire entre E_p et P comme sur la figure 26. La loi $\frac{E_p}{P} = C^{te}$ se trouve donc bien vérifiée ici comme en milieu aqueux. Celle-ci n'est pas en contradiction avec le fait que la double couche ait une épaisseur non négligeable par rapport au rayon des capillaires ; en effet on peut encore considérer la vitesse de la double couche dans un capillaire suivant l'équation [28].

Toutes les équations établies pour l'électro-osmose restent valables, il suffit de remplacer le champ appliqué par le champ créé du fait du potentiel d'écoulement.

L'intensité de courant dans la double couche est, dans un écoulement donné :

$$I = 2\pi R_1 \sigma \left(\frac{P}{4\eta L} (R^2 - R_1^2) + \frac{E \sigma R_1}{\eta} \log_e \frac{R}{R_1} \right) \qquad [77]$$

A l'équilibre ce débit de courant est égal à $\frac{E}{\mathcal{R}}$ si on appelle $\mathcal{R}$ la résistance correspondant à 1 cm de longueur du capillaire rempli, en dehors de la couche mobile.

On devra donc avoir :

$$2\pi R \sigma \left(\frac{P}{4\eta L} (R^2 - R_1^2) + \frac{E \sigma R_1}{\eta} \log \frac{R}{R_1} \right) = \frac{E}{\mathcal{R}} \qquad [78]$$

Suivant cette équation, E varie linéairement avec P et donc aussi le potentiel d'écoulement qui est proportionnel à E.

b. Courant d'écoulement et épaisseur de la double couche.

Les courants mesurés sont très faibles, de l'ordre de 10^{-10} A (tableau VIII). Nous avons toujours trouvé aussi une parfaite proportionnalité entre les courants mesurés et les dénivellations (comme

(1) Ce montage a été réalisé par Soukiassian à l'*Institut Français du Pétrole*.

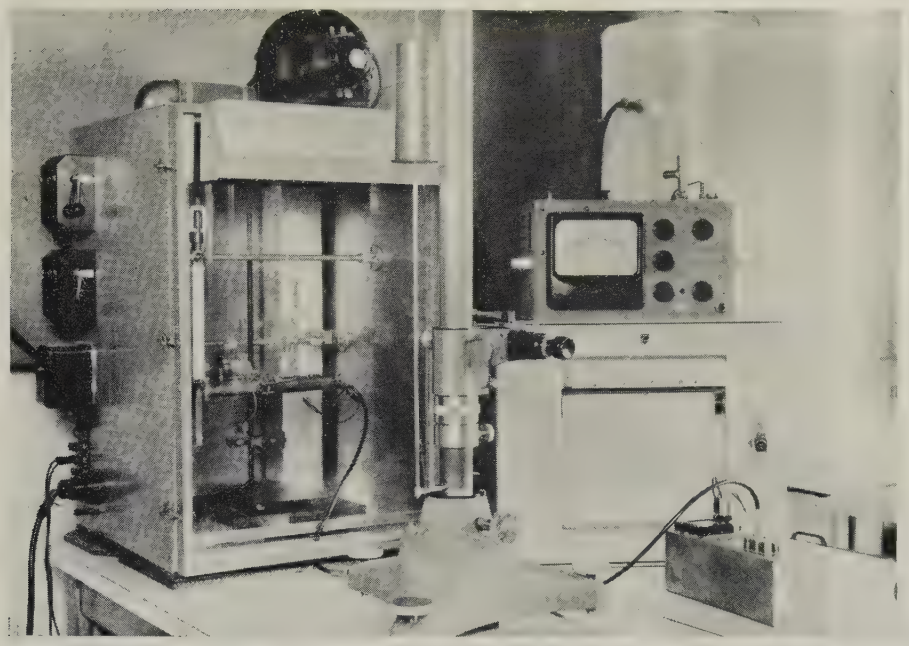


FIG. 25. — Appareillage pour la mesure des potentiels et courants d'écoulement.

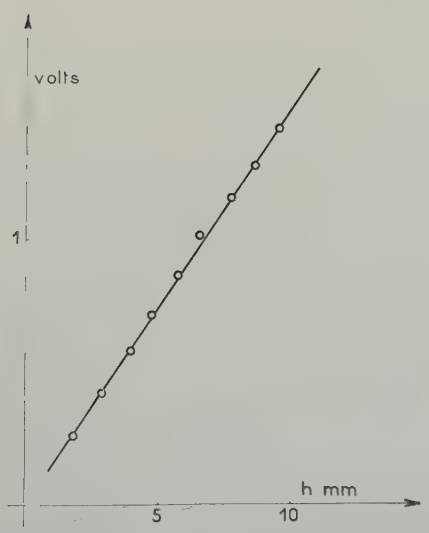


FIG. 26. — Potentiel d'écoulement en fonction du niveau.
(1 % sel d'Al dans du pétrole)

sur la figure 27). Les mesures étaient faites en « court-circuit », c'est-à-dire que les différences de potentiel entre les deux électrodes étaient ramenées au voisinage de 0. L'impédance d'entrée de l'appareil de mesure étant négligeable devant la résistance de la cellule. En conséquence les débits de courant peuvent s'exprimer suivant l'équation [77] qui devient :

$$I = 2\pi R_1 \sigma \frac{P}{4\eta L} (R^2 - R_1^2) \qquad [79]$$

Suivant cette expression, le courant est bien proportionnel à P, comme le montre l'expérience. Il n'est pas, en ce cas, proportionnel à R^2, comme il le serait avec une double couche très fine, mais à $R_1 (R^2 - R_1^2)$ ou à $d (2R - d) (R - d)$. On peut donc écrire :

$$I = k P d (2R - d) (R - d) \qquad [80]$$

Si on compare le courant correspondant à la même pression, obtenue avec deux cellules de même nature, mais de pores différents, on aura :

$$\frac{I}{I'} = \frac{k P d (2R - d) (R - d)}{k P d (2R' - d) (R' - d)} = K \frac{(2R - d) (R - d)}{(2R' - d) (R' - d)} \qquad [81]$$

Nous retrouvons là une expression tout à fait analogue à l'équation [56], le facteur $\frac{R'^4}{R^4}$ ayant été remplacé par un facteur K. Ce facteur K est égal à 1 pour deux capillaires ne différant que par le rayon. Pour un diaphragme, il dépend de la porosité, c'est-à-dire du pourcentage de vide ; il est constant pour différents échantillons, si on admet toutes les hypothèses que nous avons faites dans notre étude de l'électro-osmose.

Pour calculer la valeur de K, on peut, après avoir déterminé R et R' par électro-osmose, comme on l'a vu auparavant, faire un essai avec une solution à forte concentration et faire le calcul de K en supposant d négligeable devant R. On peut aussi se baser sur une solution quelconque et calculer K à partir de I, I', d, R, R'. I et I' étant les intensités obtenues par les courants d'écoulement dans deux cellules différentes, d la valeur de l'épaisseur de la double couche, R et R' le rayon des pores des deux cellules, ces trois dernières valeurs étant déterminées par des expériences d'électro-osmose. Les constantes des diaphragmes connues, l'équation [81] permet de calculer l'épaisseur de la couche mobile.

3. Résultats expérimentaux.

Les expériences ont porté sur les mêmes échantillons que ceux utilisés pour l'électro-osmose. Seules les cellules 4 et 5 ont été utilisées, seules celles-ci avaient les électrodes appliquées au verre fritté.

Les résultats obtenus ont été rassemblés sur le tableau VIII et les figures 28 à 30. On y a porté les valeurs obtenues pour le courant et le potentiel, avec une dénivellation de 1 cm (la variation de l'un et l'autre est linéaire en fonction de la dénivellation). On remarquera que, dans ce milieu, les potentiels d'écoulement peuvent être particulièrement élevés, le milieu étant peu conducteur surtout aux faibles concentrations.

Sur ce tableau ont été portés aussi le rapport des intensités de courant obtenues avec les deux cellules et l'épaisseur de la double couche calculée à partir de ces rapports suivant l'équation [81].

Le chemin suivi pour calculer l'épaisseur de la couche mobile est celui-ci :

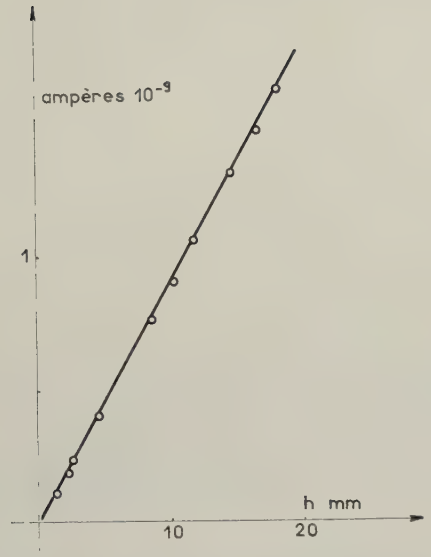


FIG. 27. — Courant d'écoulement en fonction du niveau.
(1 % sel d'Al dans du pétrole)

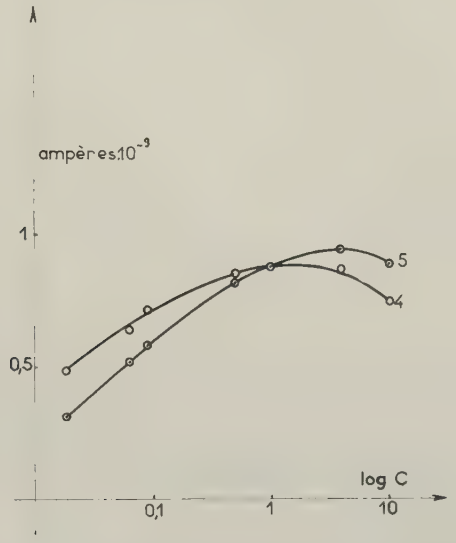


FIG. 28. — Courant d'écoulement en fonction de la concentration pour des solutions de dioctylsulfosuccinate d'Al dans du pétrole (cellule 4 et 5).

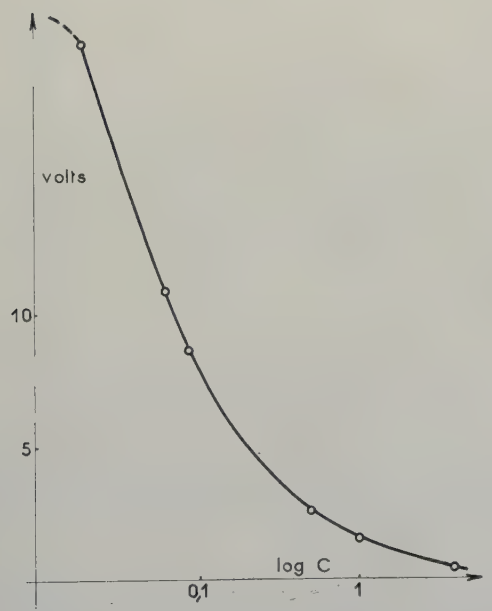


FIG. 29. — Potentiel d'écoulement, cellule 4.

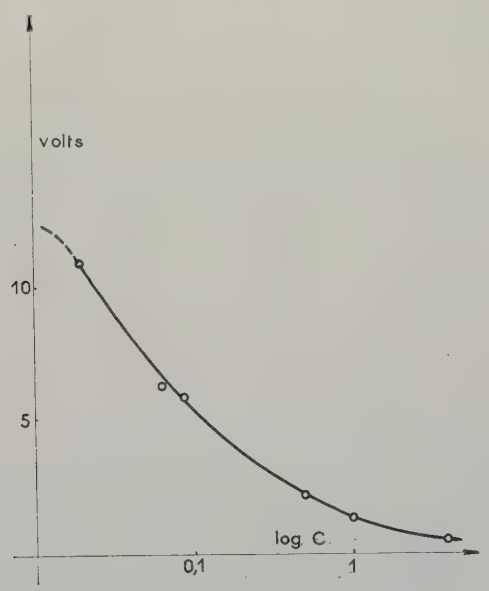


FIG. 30. — Potentiel d'écoulement, cellule 5.

A partir de l'échantillon à 10 % et de la valeur obtenue en électro-osmose pour d à cette concentration, on détermine la valeur de K. On a :

$$\frac{I}{I'} = 1{,}19 = K\,\frac{(2R - d)(R - d)}{(2R' - d)(R' - d)} = K \times 0{,}166$$

$$K = \frac{1{,}19}{0{,}166} = 7{,}2$$

Pour utiliser le graphique 16 établi en électro-osmose, nous calculons la valeur :

$$\frac{I}{I'} \cdot \frac{1}{K} \cdot a^4$$

Nous avons ainsi la valeur de :

$$a^4\,\frac{(2R - d)(R - d)}{(2R' - d)(R' - d)}$$

Nous pouvons alors, à l'aide de la courbe correspondant à a, lire l'épaisseur de la double couche correspondant à chaque valeur de $\frac{I}{I'}$.

On constate que les valeurs trouvées par cette méthode (tableau VIII) sont du même ordre de grandeur que celles trouvées en électro-osmose (p. 30) et évoluent semblablement en fonction de la concentration.

Tableau VIII.

C sel d'Al (% en poids)	Cellule n° 4		Cellule n° 5		Rapport des intensités I_5/I_4	Épaisseur de la double couche (μ)
	Volts pour $h = 10$ mm	Ampères $\times 10^{-10}$ pour $h = 10$ mm	Ampères $\times 10^{-10}$ pour $h = 10$ mm	Volts pour $h = 10$ mm		
0,004	18	0,139	0,103	11,2	0,74	2,25
0,019	21	0,49	0,31	10,9	0,63	2,5
0,064	10,8	0,64	0,52	6,35	0,75	2,05
0,089	8,6	0,71	0,58	8,75	0,81	1,8
0,507	2,5	0,85	0,81	2,2	0,95	1,25
1,001	1,49	0,87	0,86	1,38	0,99	1,1
4	0,37	0,86	0,94	0,44	1,09	0,7
10	0,12	0,74	0,88	0,14	1,19	0,6

4. Potentiel d'écoulement et électro-osmose.

Le potentiel d'écoulement et l'électro-osmose sont en quelque sorte deux phénomènes inverses ; nous allons examiner deux aspects de leurs relations modifiés par le fait que la double couche a une épaisseur non négligeable :

L'équation classique $\frac{Q}{I} = \frac{E_p}{P} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta\lambda}$, nous le verrons, n'est plus vraie ; la loi de l'écoulement de Poiseuille n'est plus exacte pour des pores très fins dans un milieu isolant.

a. Discussion de l'équation $\frac{Q}{I} = \frac{E_p}{P} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta\lambda}$.

Les calculs classiques établissent, à condition que la double couche ait une épaisseur très faible, la relation suivante :

$$\frac{Q}{I} = \frac{E_p}{P} = \frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta\lambda}$$

ou, plus précisément :

$$\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta\left(\lambda + \frac{2\lambda_s}{R}\right)}$$

où :

Q : débit de liquide dans le phénomène d'électro-osmose,
I : intensité de courant au travers du diaphragme dans le même phénomène,
E_p : potentiel d'écoulement correspondant à la pression P,
λ : est la conductivité du liquide, λ_s la conductivité superficielle du diaphragme (supposé isolant par ailleurs).

Le débit de liquide par électro-osmose est celui correspondant à un gradient de pression nul :

$$Q = \frac{\pi E \sigma R_1}{2\eta}(R^2 - R_1^2)$$

L'intensité de courant est la somme de celle transportée par la double couche et de celle transportée par le reste du liquide et la surface, $\frac{E}{\mathcal{R}}$:

$$I = \frac{E}{\mathcal{R}} + 2\pi R_1 \sigma \left(\frac{E\sigma R_1}{\eta} \log_e \frac{R}{R_1}\right)$$

d'où :

$$\frac{Q}{I} = \frac{\frac{\pi E \sigma R_1}{2\eta}(R^2 - R_1^2)}{\frac{E}{\mathcal{R}} + 2\pi R_1 \sigma \left(+ \frac{E\sigma R_1}{\eta} \log_e \frac{R}{R_1}\right)} \qquad [82]$$

Si le courant transporté par la double couche est très faible devant celui transporté par le reste du liquide, cette équation peut s'écrire :

$$\frac{Q}{I} \simeq \mathcal{R} \cdot \frac{\pi\sigma R_1}{2\eta}(R^2 - R_1^2) \qquad [83]$$

Malheureusement il est impossible de savoir quelle est la part de courant transportée par la double couche et celle transportée par le reste du liquide.

En écoulement, le potentiel créé est égal à $\mathcal{R}\, I_1$, I_1 étant l'intensité du courant transporté par la double couche, lequel est égal au « courant retour » :

$$I_1 = 2\pi R_1 \sigma \left[\frac{P}{4\eta L}(R^2 - R_1^2) + \frac{E\sigma R_1}{\eta} \log_e \frac{R}{R_1}\right]$$

La première partie $2\pi R_1 \sigma \left[\frac{P}{4\eta L}(R^2 - R_1^2)\right]$ correspond au courant transporté lorsqu'il n'y a

pas de potentiel, c'est le courant au départ ou le courant, lorsque des électrodes situées à chaque extrémité du capillaire sont reliées entre elles (courant en court-circuit).

L'expression $\frac{E\sigma R_1}{\eta} \log \frac{R}{R_1}$ correspond au ralentissement de la double couche sous l'effet du potentiel d'écoulement ($E\sigma$ est négatif selon nos conventions de signe).

E est le champ : $E = \frac{E_p}{L}$.

Si le ralentissement de la double couche est faible, on pourra écrire :

$$I_1 \simeq 2\pi R_1 \sigma \cdot \frac{P}{4\eta L} (R^2 - R_1^2)$$

et :

$$\frac{E_p}{P} \simeq \mathcal{R} \left[\left(2\pi R_1 \sigma \frac{P}{4\eta L} \right) (R^2 - R_1^2) \right] \qquad [84]$$

On pourra donc avoir de manière approchée :

$$\frac{E_p}{P} \simeq \frac{Q}{I}$$

Mais ce ne sera là qu'une approximation.

(Nous n'avons pas essayé de vérifier expérimentalement cette équation. La précision des mesures que nous pouvions réaliser dans ce milieu était insuffisante.)

D'autre part ces quantités ne seront pas égales à :

$$\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta\lambda}$$

En effet on peut écrire :

$$\lambda = \frac{1}{\mathcal{R} \cdot \pi R^2}$$

D'où l'expression ci-dessus pourrait s'écrire :

$$\frac{\varepsilon\zeta}{4\pi\eta\lambda} = \frac{\varepsilon \frac{4\pi\sigma d}{\varepsilon} \cdot \mathcal{R}\lambda\pi R^2}{4\pi\eta} = \mathcal{R} \frac{4\pi\sigma d \cdot R^2}{\eta} \qquad [85]$$

Cette expression n'est égale à :

$$\mathcal{R} \frac{\pi\sigma R_1}{2\eta} (R^2 - R_1^2)$$

que si on a :

$$R_1 \simeq R$$

b. Ralentissement de la double couche par le potentiel d'écoulement.

1) *Influence des potentiels d'écoulement sur l'écoulement Poiseuille.*

Le ralentissement de la double couche dans un écoulement sous l'effet du potentiel créé peut entraîner une diminution du débit nettement décelable. Rappelons que, lors d'un écoulement dans un capillaire où agissent à la fois un gradient de pression et un champ électrique, le débit est suivant l'équation [33] :

$$Q = \frac{\pi P R^4}{8\eta L} + \frac{\pi E\sigma R_1}{2\eta} (R^2 - R_1^2)$$

S'il n'y a pas de champ électrique, le débit est :

$$\frac{\pi P R^4}{8\eta L}$$

S'il y a un champ électrique, le débit se trouve donc diminué de la quantité :

$$\frac{\pi E \sigma R_1}{2\eta} (R^2 - R_1^2)$$

Soit une cellule remplie d'un liquide donné ; on peut déterminer la quantité :

$$\frac{\pi \sigma R_1}{2\eta} (R^2 - R_1^2)$$

par une expérience d'électro-osmose ; en effet, à l'équilibre, $Q = 0$ et donc :

$$\frac{\pi \sigma R_1}{2\eta} (R^2 - R_1^2) = - \frac{1}{E_0} \frac{\pi P_0 R^4}{8\eta L}$$

où : P_0 : pression engendrée par la dénivellation correspondant au champ E_0.

Si on connaît le potentiel E_p créé par l'écoulement correspondant à la dénivellation P_p dans la même cellule, avec le même liquide, on peut écrire pour le débit :

$$Q = \frac{\pi P_p R^4}{8\eta L} - \frac{E_p}{E_0} \cdot \frac{\pi P_0 R^4}{8\eta L} = \frac{\pi R^4}{8\eta L} \left(P_p - \frac{E_p}{L E_0} P_0 \right) \qquad [86]$$

Cette équation peut être vérifiée expérimentalement.

En effet, selon elle, le débit de liquide pour une dénivellation donnée dans une de nos cellules sera plus grand lorsque les électrodes seront reliées extérieurement par un fil conducteur que lorsqu'elles seront séparées et portées à un certain potentiel l'une par rapport à l'autre. L'augmentation de débit et donc la diminution de temps d'écoulement d'une certaine quantité de liquide sera en valeur relative :

$$\frac{E_p}{L E_0} \cdot \frac{P_0}{P_p}$$

Nous avons vérifié cette équation sur la série d'échantillons avec laquelle nous avions fait, sur les mêmes cellules, des expériences d'électro-osmose et de potentiel d'écoulement. Les résultats sont rassemblés sur le tableau IX et la figure 31 ; nous avons pris, au lieu de P_p et P_0, les hauteurs de dénivellation h_p et h_0 (les rapports sont les mêmes), nous avons aussi pris le potentiel aux bornes des électrodes $V_0 = LE_0$.

Les expériences d'écoulement n'ont été faites que sur la cellule 5. D'après l'équation [86], seule celle-ci devait donner des résultats sensibles.

Remarquons que les cellules 4 et 5 ont été étudiées pour ces mesures ; les bulbes qui ont été ajoutés sur les tubes fins (fig. 23 et 24) ont pour but leur utilisation en viscosimétrie. Pour les expériences, on détermine le temps d'écoulement du liquide contenu dans le bulbe le plus élevé (volume du bulbe : 3 cm³ environ) lorsque les électrodes sont reliées par un fil métallique (écoulement en circuit fermé) et lorsqu'elles ne le sont pas (circuit ouvert).

Les résultats portés sur le tableau ont été obtenus par une moyenne sur quatre mesures, l'écart maximal entre les mesures successives étaient de 2/10 s, les écarts enregistrés sont donc très significatifs.

Les résultats expérimentaux donnent une diminution du temps d'écoulement inférieure à celle que prévoit la théorie (tableau IX). Nous pensons que ceci doit être attribué au fait qu'en « court-circuitant » les électrodes, on ne supprime pas complètement toutes les tensions à l'intérieur du diaphragme. Suivant la configuration des pores à l'intérieur de celui-ci, il peut, même avec les électrodes en court-circuit, se créer des potentiels à l'intérieur du diaphragme. Ceux-ci entrent en ligne de compte dans les potentiels d'écoulement mesurés et ils continuent à agir partiellement, même avec les électrodes court-circuitées.

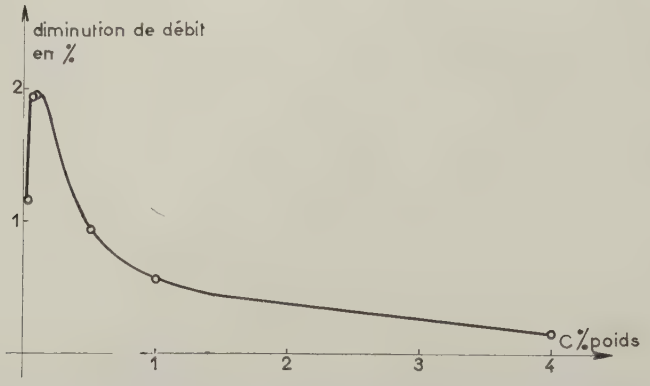


FIG. 31. — Diminution relative du débit au travers d'un diaphragme, du fait du potentiel d'écoulement.

Cette expérience démontre que, dans des capillaires isolants avec des liquides ionisables, la loi de Poiseuille n'est plus pleinement vérifiée ; il en est de même de la loi de Darcy pour les corps poreux. Il s'en déduit aussi que, si on voulait déterminer par des expériences d'écoulement, dans des diaphragmes poreux, des viscosités dans la double couche il faudrait théoriquement « court-circuiter » les extrémités des diaphragmes. Ceci ne suffirait même pas, suivant nos expériences ; c'est pourquoi nous pensons donc que ce genre d'expérience serait à faire avec des diaphragmes métalliques (métaux frittés) où le potentiel d'écoulement ne peut se créer.

TABLEAU IX.

CONCENTRATION SEL D'Al (% en poids)	h_e (cm)	E_p (V)	h_0 (cm)	V_0 (V)	$100 \frac{E_p}{V_0} \frac{h_0}{h_e}$	TEMPS D'ÉCOULEMENT DE 3 CM³ DE LIQUIDE		ÉCART	DIMINUTION DU DÉBIT (%)
						en circuit fermé (s)	en circuit ouvert (s)		
0,019	1	21	0,33	300	2,3	229,8	232,5	2,7	1,17
0,064	1	10,8	1,15	300	4,2	237,3	241,7	4,4	1,85
0,089	1	8,6	1,24	300	3,6	236,3	240,8	4,5	1,87
0,507	1	2,5	1,8	300	1,5	244,8	247,7	2,9	0,93
1,0	1	1,49	1,89	300	0,9	243,6	244,9	1,3	0,56
4	1	0,37	2,02	300	0,25	269,05	269,45	0,4	0,15

2) *Diminution de débit sous l'effet des potentiels d'écoulement et minimum d'épaisseur de la double couche.*

Un aspect intéressant de ce retard à l'écoulement dans la double couche est le fait qu'il permet de donner un minimum d'épaisseur de la double couche, minimum qui peut d'ailleurs être très inférieur à l'épaisseur réelle.

Supposons, en effet, que n'existent comme transporteurs de charges électriques dans le capillaire que les ions de la couche mobile, représentée ici par un seul feuillet. Cela revient à dire que le reste, surface du capillaire et solution, ont une résistance infinie ($\mathscr{R} \to \infty$).

Le transport de charges, par la couche mobile, dans le capillaire, sous l'effet de l'écoulement de liquide, a pour résultat de créer un potentiel qui s'oppose au déplacement de la couche mobile. Ce potentiel va constamment en augmentant jusqu'à ce qu'il soit assez élevé pour arrêter complètement la couche mobile puisqu'il n'existe aucun autre chemin pour le courant retour. Au potentiel d'équilibre, on pourra donc considérer pratiquement que l'écoulement de liquide qui persiste se fait dans un capillaire de rayon $\mathscr{R} - d$, au lieu de R, à la condition de considérer d comme assez petit devant R. Le débit qui était auparavant proportionnel à R^4 ; se trouve maintenant, en négligeant les termes de second ordre, proportionnel à $R^4 - 4\,d\,R^3$, autrement dit, le débit a subi une diminution relative de $\frac{4d}{R}$. Une diminution relative de 2 % dans un tube de 5 μ correspondrait à une épaisseur de double couche supérieure à $\frac{10\,\mu}{400}$, soit 0,025 μ.

Ce raisonnement peut se faire à partir des équations établies :

Le courant dans la double couche est :

$$I = \frac{E}{\mathscr{R}} = 2\pi R_1 \sigma \left(\frac{P}{4\eta L} (R^2 - R_1^2) + \frac{E\sigma R_1}{\eta} \log \frac{R}{R_1} \right) \qquad [77]$$

On a supposé $\mathscr{R} \to \infty$, on aura donc l'équilibre de potentiel pour :

$$\frac{P}{4\eta L} (R^2 - R_1^2) + \frac{E\sigma R_1}{\eta} \log \frac{R}{R_1} = 0 \qquad [87]$$

L'expérience montrant qu'on arrive par ce calcul à des valeurs faibles pour d, on peut simplifier cette expression en prenant des approximations et, en assimilant R_1 à R, il vient :

$$\frac{P \cdot 2dR}{4\eta L} + \frac{E\sigma d}{\eta} = 0 \qquad [88]$$

ou :

$$\frac{PR}{2\eta L} + \frac{E\sigma}{\eta} = 0 \qquad [89]$$

ce qui signifie qu'à l'équilibre la force électrique égale la tension de cisaillement sur la double couche.

Le débit dans le capillaire devient alors en remplaçant $E\sigma$ par sa valeur à partir de l'équation [89] :

$$Q = \frac{\pi P R^4}{8\eta L} - \frac{\pi P d R_1^3}{2\eta L} \qquad [90]$$

On retrouve le résultat établi par un raisonnement simple : la diminution relative de débit est : $\frac{4d}{R}$.

Il faut bien noter que c'est là une limite inférieure de l'épaisseur de la double couche ; en fait R n'est pas infini, il y a même tout lieu de penser que la conductivité par les charges (superficielles ou non) en dehors de la double couche est habituellement bien plus importante que par la couche mobile. (N'oublions pas que la « couche mobile » au sens où nous l'avons utilisée ne comprend que l'excès d'ions d'un signe déterminé, alors que la conductivité se fait aussi bien par tous les ions se trouvant dans cette couche.)

Lorsque l'on tient compte de $\mathcal{R}$, on constate que le potentiel atteint est nécessairement beaucoup plus faible que celui correspondant à l'état théorique que nous avons défini ; la force électrique agissant sur la double couche est donc plus faible et, pour parvenir à un ralentissement relatif de celle-ci, l'épaisseur de la double couche doit nécessairement être plus élevée.

L'équation [77] permet d'écrire en utilisant les valeurs approchées :

$$\frac{E}{\mathcal{R}2\pi R\sigma} - \frac{PR^2d}{2\eta L} = \frac{E\sigma d}{\eta} \qquad [91]$$

Dans ces conditions, le débit devient :

$$Q = \frac{\pi PR^4}{8\eta L} - \frac{PdR^3}{2\eta L} + \frac{E}{\mathcal{R}2\pi R_1\sigma} \qquad [92]$$

La diminution de débit est donc plus faible que $\frac{4d}{R}$ en valeur relative, elle est fonction de $\mathcal{R}$; malheureusement on ne sait pas déterminer celle-ci et il est impossible dans une mesure de résistivité de séparer $\mathcal{R}$ de la résistivité totale où entre le rôle de la couche mobile.

On remarquera que l'on peut faire en électro-osmose un raisonnement tout à fait semblable qui, théoriquement, devra donner le même résultat en se basant sur l'énergie dissipée. Si on admet que toute l'énergie électrique est dissipée dans la double couche suivant l'équation [53], on pourra aussi déterminer le même minimum d'épaisseur de la double couche.

Le résultat que nous avons trouvé pour une baisse de débit de 2 % sous l'effet du potentiel d'écoulement correspond à peu près à l'échantillon 0,064 % pour lequel il a été trouvé une épaisseur de double couche de 2 μ environ ; cela indiquerait, suivant notre théorie, que la couche mobile ne conduit qu'une faible partie du courant retour comme on pouvait le penser.

Du point de vue énergétique on doit considérer que ce retard à l'écoulement a pour résultat de faire qu'une partie du travail dépensé auparavant en frottement visqueux, dans l'écoulement Poiseuille, est utilisée à produire des déplacements de charges électriques.

Notre étude sur le potentiel d'écoulement après la recherche d'un appareillage adéquat a servi à vérifier par une autre méthode, des résultats déjà trouvés en électro-osmose sur l'épaisseur de la double couche. Elle nous a aussi amené à reconsidérer les lois de l'écoulement puisqu'il s'avérait que dans ce milieu, à cause de la faible ionisation et de l'épaisseur importante de la double couche, la loi de Poiseuille ne s'appliquait pas parfaitement. Le raisonnement que nous avons été amené à faire pour définir un minimum d'épaisseur de la double couche nous servira dans son essence à nous faire encore une idée plus précise de l'épaisseur de la double couche en étudiant la sédimentation de particules.

ÉLECTROPHORÈSE

Les phénomènes d'électro-osmose et de potentiel d'écoulement que nous avons décrits, permettraient d'affirmer a priori l'existence de l'électrophorèse de particules en suspension dans les solutions d'organosels en milieu hydrocarbure. En fait, la mise en évidence de ces phénomènes est assez délicate dans ce milieu ; les phénomènes sont naturellement moins marqués qu'en milieu aqueux et l'« électrisation par influence » peut provoquer des déplacements de particules bien plus importants que la migration électrophorétique.

Dans la première partie de notre étude de l'électrophorèse, nous décrirons les difficultés rencontrées en ce milieu et la solution que nous avons adoptée.

Nous nous arrêterons un peu sur l'équation permettant de calculer la vitesse d'électrophorèse et de déterminer le mouvement du liquide dans notre cellule, à cause des possibilités d'étude d'épaisseur de double couche qu'elle recèle, en suivant les principes que nous avons appliqués à l'électro-osmose et au potentiel d'écoulement. Nous verrons aussi rapidement les effets de l'épaisseur de la double couche et de sa conductivité sur la vitesse d'électrophorèse.

Nous finirons par la description de résultats expérimentaux que nous avons obtenus et de quelques conséquences que l'on peut en tirer sur l'influence de paramètres comme la viscosité, la température, la nature des solvants, celle des cations en présence.

1. Étude d'une cellule.

a. Définition des conditions particulières au milieu hydrocarbure.

Dans leur étude sur l'électrophorèse de particules de noir de carbone en milieu benzénique, VAN DER MINNE et HERMANIE (41) (42) ont défini de manière précise les conditions essentielles que doit remplir une cellule de mesure de vitesse d'électrophorèse de particules dans ce milieu : champ uniforme et aussi bas que possible.

En effet, dans ce milieu isolant, des phénomènes d'électrisation par influence ou de polarisation électrique prennent naissance et peuvent être importants (37) (38) (39) (40). On peut démontrer que, pour une particule petite, dans un espace où les lignes de force du champ ne divergent pas trop, les forces de polarisation tendant à déplacer la particule sont proportionnelles à :

$$\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{\partial E^2}{\partial x}$$

où : α dépend des propriétés électriques du milieu (constante électrique ou conductivité),

E est le champ électrique en absence de particules,

x est le déplacement suivant un axe parallèle au champ où est la particule — DURAND (55).

On voit donc que le champ électrique doit être aussi uniforme que possible. Dans un champ uniforme, la polarisation ne provoque pas de déplacement si la particule est solide. (Si elle est liquide, elle l'étire et peut la faire éclater.)

D'autre part, si le champ n'est pas absolument uniforme, et cela est toujours le cas dans la réalité, pour une configuration de champ donné, les forces dues à la polarisation seront proportionnelles au carré du champ électrique ; il faudra donc réduire celui-ci au maximum, dans la mesure compatible avec la détection du phénomène d'électrophorèse.

Ces raisons entraînent l'utilisation d'une méthode permettant de mesurer des déplacements assez réduits et donc d'utiliser des champs relativement peu importants. La méthode de « micro-électrophorèse » bien connue en milieu aqueux — COTTON et MOUTON (56) (57), ELLIS (58), AUDUBERT (26), ABRAMSON (50), etc. — est celle qui répondra le mieux à ces conditions.

Il sera facile, si l'on observe des mouvements de particules, de savoir si ceux-ci sont dus à l'électrophorèse ou à une polarisation par « influence ». Les déplacements électrophorétiques sont déterminés par le sens du champ. Un changement de polarité renverse donc le sens de déplacement électrophorétique.

Les déplacements sous l'effet de « polarisation » sont déterminés par la topographie du champ. Une particule plus conductrice que le milieu ambiant sera attirée vers les régions où le champ est le plus intense quel que soit son sens ; un renversement de polarité n'inverse pas le déplacement dans ce cas.

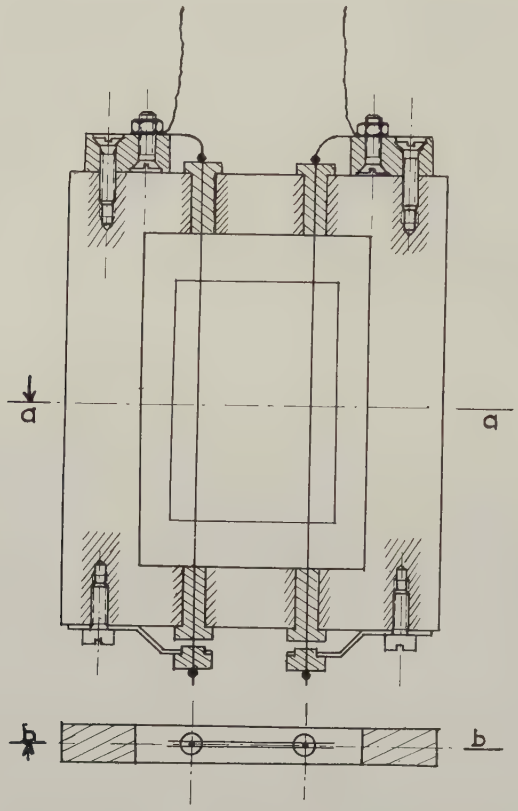


FIG. 32. — Cellule d'électrophorèse.

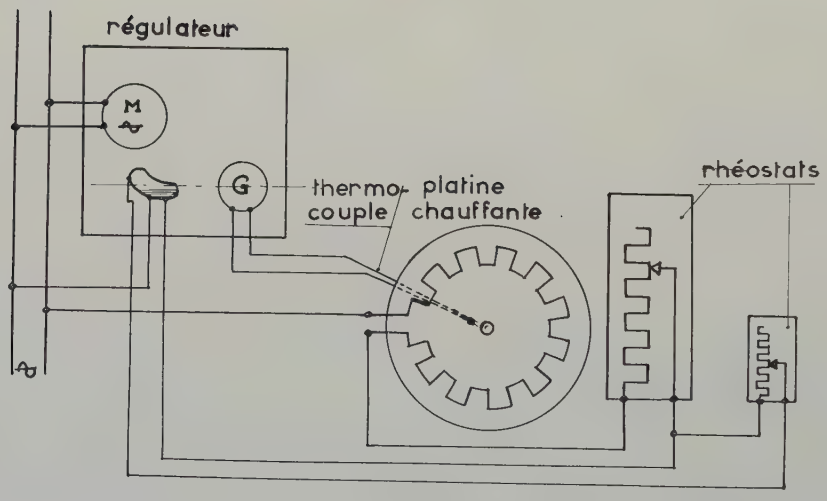


FIG. 33. — Schéma de la régulation thermique de la platine chauffante.

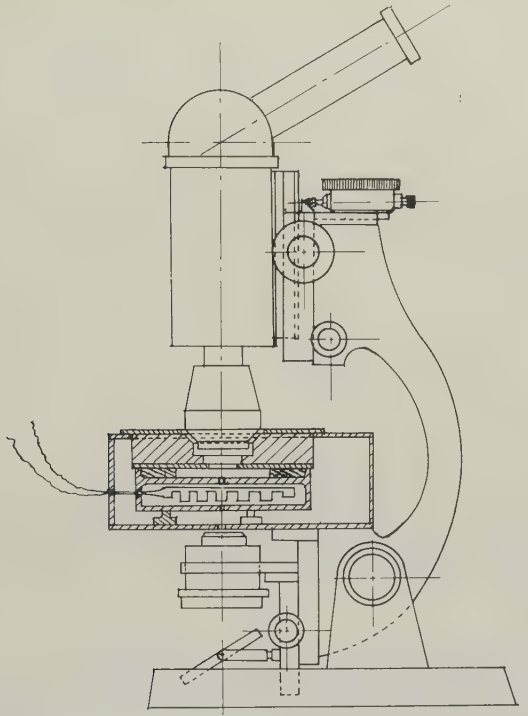


FIG. 34. — Schéma du microscope.

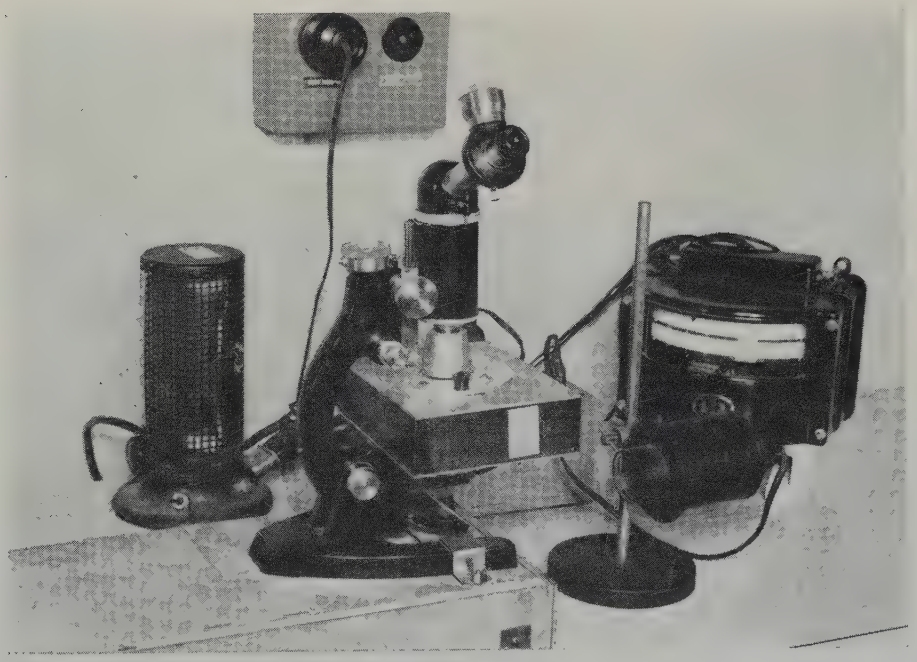


FIG. 35. — Appareillage pour la mesure des vitesses d'électrophorèse en fonction de la température.

b. Description de la cellule et de l'appareillage.

La cellule de Van Der Minne (41), basée sur ces considérations, est du type de celle utilisée par Mooney (60) en milieu aqueux ; elle est constituée essentiellement par un tube cylindrique de 3/10 mm de diamètre, renfermant la suspension et ayant à chaque extrémité une électrode. Le champ réalisé à l'intérieur du tube (100 à 200 V/cm) est ainsi uniforme et le déplacement de particules qu'on peut observer au microscope est bien un déplacement électrophorétique. La vitesse des particules se répartit sur une parabole en fonction de la distance au centre, car ici aussi le phénomène d'électro-osmose à la paroi provoque un déplacement d'ensemble du liquide. Ce phénomène est bien connu en milieu aqueux et l'on sait en tenir compte pour la mesure de la vitesse d'électrophorèse.

La cellule de Van Der Minne présentait l'inconvénient d'être cylindrique. Ce fait rend les observations microscopiques plus difficiles et le dépouillement des résultats malaisé et moins précis qu'avec une cellule de section rectangulaire : l'intégration des débits que l'on peut faire avec celle-ci n'est pas possible avec l'autre ; c'est pourquoi nous avons adopté un autre type de cellule à section rectangulaire, qui, elle, nous a donné des résultats satisfaisants.

Cette cellule est constituée comme il suit :

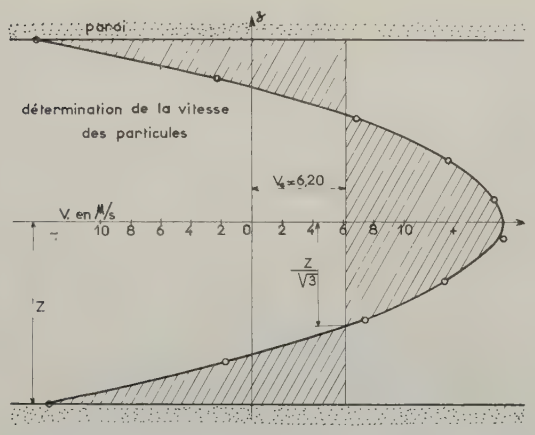


Fig. 36. — Parabole des vitesses.

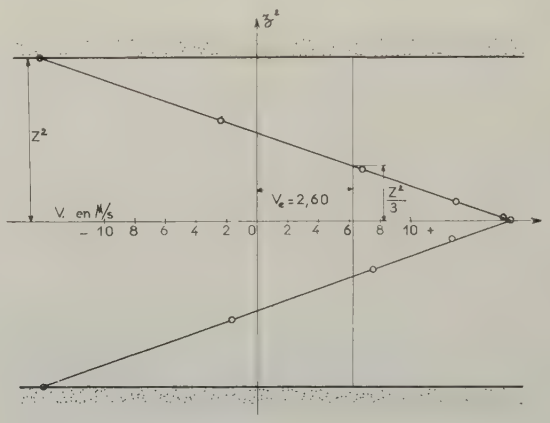


Fig. 37. — Transformation de la figure 36.

Sur un cadre d'acier, sont montés deux fils d'acier de 2/10 mm de diamètre, parallèles, isolés du cadre et constituant les électrodes. La paroi supérieure et la paroi inférieure de la cellule sont deux plaques de verre couvre-objet de microscope situées de part et d'autre des fils électrodes. Elles se maintiennent en place avec le liquide du fait des seules forces de capillarité. La cellule est schématisée sur la figure 32.

Cette cellule peut être logée dans une platine du type de « Kofler », celle-ci est elle-même enfermée dans une boîte isolante. Il a été ajouté à la platine chauffante un dispositif de régulation thermique permettant l'utilisation à différentes températures (fig. 33). Le microscope que nous avons utilisé est muni d'un objectif à miroir permettant d'obtenir une distance frontale suffisante (à cause du dispositif de chauffage) avec le grandissement exigé (40). Le déplacement des particules est repéré à l'aide d'un oculaire micrométrique (gross. 11), leur vitesse est déterminée au chronomètre. Le repérage du niveau dans la cellule se fait par l'intermédiaire d'une montre à comparateur fixée sur le bâti du microscope. Le microscope est schématisé sur la figure 34. La figure 35 représente l'ensemble photographié.

Le montage du microscope permet les mesures avec la cellule à l'horizontale ou à la verticale ; on utilise cette dernière position quand les particules sédimentent vite.

La vitesse des particules en fonction de la profondeur est bien une parabole (fig. 36 et 37). Une intégration graphique classique sur cette parabole, basée sur le fait que le débit est nul dans une section, permet de calculer la vitesse d'électrophorèse, c'est-à-dire la vitesse des particules par rapport au liquide ambiant. Celle-ci est égale à l'ordonnée de la droite déterminant, de part et d'autre, des aires égales suivant les zones hachurées représentées sur la parabole des vitesses (fig. 36).

Les phénomènes d'électrisation par influence sont très réduits ; comme on ne peut les éviter complètement, on élimine pratiquement leurs effets en mesurant la vitesse des particules avec des polarités inverses des électrodes et en faisant la moyenne des valeurs obtenues.

Les courants de convection sont inexistants quelques minutes après la mise en place, grâce à la bonne régulation thermique.

Les mesures obtenues avec cette cellule sont reproductibles à moins de 10 % près pour des vitesses supérieures à $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ cm/s par V/cm. On peut encore apprécier des vitesses de l'ordre de $0{,}1 \cdot 10^{-6}$ cm/s par V/cm.

La parabole des vitesses dans la cellule permet de mesurer à la fois la vitesse électrophorétique des particules et la vitesse d'électro-osmose du liquide par rapport à la paroi : celle-ci est égale aux deux tiers de la hauteur de la parabole ; nous allons nous arrêter sur la détermination théorique de cette parabole, car, en supposant une double couche d'épaisseur non négligeable par rapport à l'épaisseur de la cellule et en faisant un calcul analogue à celui fait pour l'électro-osmose dans un capillaire cylindrique, on obtient des équations qui permettent d'espérer la mesure d'épaisseur de double couche par cette méthode.

c. Calcul de la vitesse d'électrophorèse des particules et de l'électro-osmose à la paroi. Possibilité d'application à la mesure de l'épaisseur de la double couche.

Nous admettrons, pour simplifier le calcul, que la dimension dans le sens parallèle aux électrodes est infinie et nous considérerons suivant le calcul classique une section rectangulaire perpendiculaire aux électrodes. Celle-ci sera repérée par deux axes Ox et Oz, le premier parallèle aux parois de verre, le second perpendiculaire, l'origine O se trouvant au centre de la cellule.

L'axe Ox sera orienté dans le sens opposé à la force électrique exercée sur la double couche. On appellera Z l'ordonnée de la paroi supérieure, Z_1 l'ordonnée de la couche mobile près de la plaque de verre supposée encore infiniment mince. On a donc $Z - Z_1 = d$, « épaisseur de la double couche ».

Nous admettons toutes les hypothèses qui ont été faites dans le calcul de l'électro-osmose précédemment. En particulier, nous admettrons que la pression est constante dans chaque section perpendiculaire aux parois de la cellule. Chaque extrémité est supposée fermée hermétiquement. On négligera les perturbations régnant en ces points du fait du reflux de liquide. Il faut, pour que cela soit valable pratiquement, que la distance entre électrodes soit grande par rapport à l'épaisseur de la cellule.

On considère dans une tranche verticale un élément de volume ; celui-ci sera soumis, en dehors de la double couche électrique, aux forces de pression et aux forces de viscosité.

Les premières seront pour l'élément considéré par unité de surface :

$$\frac{\partial p}{\partial x} dz$$

Les forces de viscosité seront :

$$\eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} dz$$

On aura en régime permanent :

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta \frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \qquad [93]$$

où v est la vitesse du liquide ; d'où :

$$p = p_0 + a x \qquad [94]$$

$$\eta \frac{dv}{\partial z} = az + \mathrm{C^{te}} \qquad [95]$$

Deux cas sont à considérer pour le calcul de la vitesse :

1) *z inférieur à* Z_1 :

$$\text{au centre } \frac{dv_1}{dz} = 0, \qquad \text{donc} \qquad \mathrm{C^{te}} = 0$$

$$v_1 = \frac{a}{2\eta} z^2 + \mathrm{C} \qquad [96]$$

2) *z compris entre* Z_1 *et Z* :

$$\eta \frac{dv_2}{dz} = az + \mathrm{A} \qquad [97]$$

$$v_2 = \frac{a}{2\eta} z^2 + \mathrm{A}z + \mathrm{B} \qquad [98]$$

pour $z = Z$: $\quad v_2 = 0$

d'où :

$$\mathrm{B} = -\frac{a}{2\eta} \mathrm{Z}^2 + \mathrm{AZ} \qquad [99]$$

pour $z = Z_1$: $\quad v_1 = v_2$

$$\mathrm{C} = -\frac{a}{2\eta} \mathrm{Z}^2 + \mathrm{A}(\mathrm{Z}_1 - \mathrm{Z}) \qquad [100]$$

Sur la double couche on a comme forces agissantes :

$$\mathrm{E}\sigma + \eta \frac{dv_2}{dr} - \eta \frac{dv_1}{dr} = \mathrm{E}\sigma + az + \mathrm{A} - az = 0 \qquad [101]$$

$$\mathrm{A} = -\frac{\mathrm{E}\sigma}{\eta} \qquad [102]$$

Finalement, il vient :

$$v_1 = \frac{a}{2\eta}(z^2 - \mathrm{Z}^2) - \frac{\mathrm{E}\sigma}{\eta}(\mathrm{Z}_1 - \mathrm{Z}) \qquad [103]$$

$$v_2 = \frac{a}{2\eta}(z^2 - \mathrm{Z}^2) - \frac{\mathrm{E}\sigma}{\eta}(z - \mathrm{Z}) \qquad [104]$$

Pour déterminer *a*, on écrit que le débit est nul dans une section de la cellule perpendiculaire à O*x* :

$$\int_0^{z_1} v_1 dz + \int_{z_1}^{z} v_2 dz = 0 \qquad [105]$$

ce qui donne :

$$a = \frac{3}{2} \mathrm{E}\sigma \left(\frac{\mathrm{Z}^2 - \mathrm{Z}_1^2}{\mathrm{Z}^3} \right) \qquad [106]$$

et :

$$v_1 = \frac{3}{4\eta} E\sigma \cdot \frac{Z^2 - Z_1^2}{Z^3} (z^2 - Z^2) - \frac{E\sigma}{\eta} (Z_1 - Z) \qquad [107]$$

$$v_2 = \frac{3}{4\eta} E\sigma \cdot \frac{Z^2 - Z_1^2}{Z^3} (z^2 - Z^2) - \frac{E\sigma}{\eta} (z - Z) \qquad [108]$$

a) Supposons d négligeable devant l'épaisseur de la cellule Z, c'est-à-dire $Z_1 \simeq Z$; l'équation [107] donne :

$$v_1 \simeq \frac{3}{2} \frac{E\sigma d}{\eta} \left(\frac{z^2}{Z^2} - 1 \right) + \frac{E\sigma d}{\eta} = V_0 \left(\frac{3}{2} \frac{z^2}{Z^2} - \frac{1}{2} \right) \qquad [109]$$

V_0 étant la vitesse d'électro-osmose égale à $\frac{E\sigma d}{\eta}$.

En ce cas, la vitesse de la double couche est très voisine de $\frac{E\sigma d}{\eta}$ avec laquelle on peut la confondre.

La vitesse dans la double couche est :

$$v^2 \simeq V_0 - \frac{E\sigma}{\eta} (z - Z_1) \qquad [110]$$

Le gradient de vitesse dans la double couche peut être considéré comme constant et égal à $\frac{V_0}{d}$.

b) Supposons l'épaisseur de le double couche d non négligeable devant Z ; il faut, en ce cas, considérer les équations complètes [107] et [108].

Calculons en particulier, la vitesse au centre de la cellule. Il vient en posant :

$$Z^2 - Z_1^2 = -2dZ + d^2$$

$$V_{1,0} = \frac{E\sigma d}{\eta} \left(\frac{3}{4} \frac{d}{Z} - \frac{1}{2} \right) \qquad [111]$$

alors que dans le cas où Z_1 diffère très peu de Z, on a :

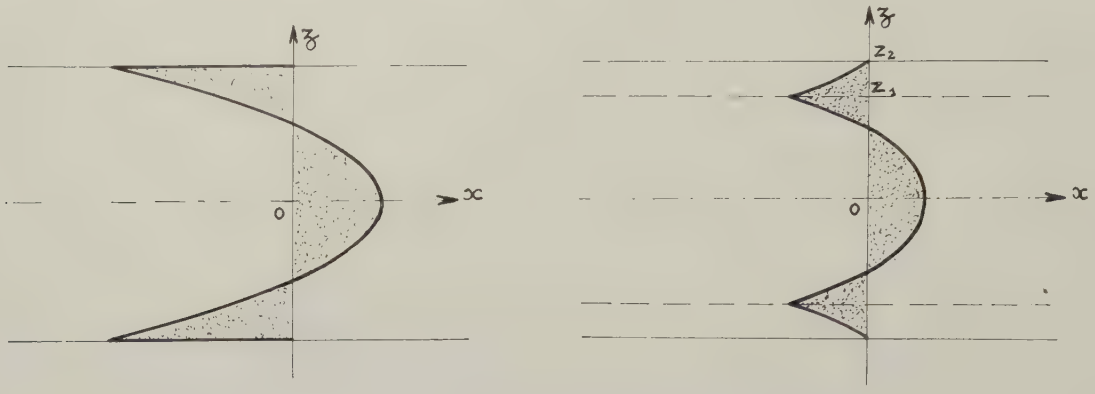
$$v_{1,0} = -\frac{1}{2} \frac{E\sigma d}{\eta} \qquad [112]$$

Ces résultats sont illustrés par la figure 38 représentant la courbe de vitesse dans le cas d'une épaisseur de double couche négligeable devant l'épaisseur de la cellule et par la figure 39 représentant la courbe de vitesse dans le cas d'une épaisseur de double couche non négligeable.

Ces calculs permettent de tirer des conclusions intéressantes. Tout d'abord l'équation [110] est l'équation classique ; elle montre que, si la cellule a une épaisseur bien plus grande que l'épaisseur de la double couche, la vitesse du liquide près de la paroi est la vitesse d'électro-osmose vraie : la meilleure méthode de mesure de vitesse d'électro-osmose du point de vue théorique est finalement celle qui consiste à déterminer la vitesse du liquide par rapport à une paroi à l'aide de courbe comme celle de la figure 36 puisque, dans ce cas, le champ est bien parallèle à la paroi ; on n'a pas à tenir compte de dimensions, de courbure de capillaires, ou d'incertitude sur la constitution de diaphragme. Cette méthode n'est malheureusement possible qu'avec des matières transparentes comme le verre ou le quartz.

De cette équation, il se déduit qu'avec des cellules de différentes épaisseurs, mais où l'on a tou-

jours $d \ll Z$, les paraboles des vitesses se superposeront si Z est pris comme unité sur l'échelle des z, dans la courbe $v_1 = f(z)$. C'est ce que nous avons constaté avec des essais sur des cellules de 2/10 mm, 5/10 mm et 1 mm d'épaisseur.



Courbes des vitesses du liquide dans la cellule d'électrophorèse.

FIG. 38. — La double couche a une épaisseur négligeable devant l'épaisseur de la cellule.

FIG. 39. — L'épaisseur de la double couche n'est pas négligeable devant celle de la cellule.

L'équation [111] est intéressante en ce sens qu'elle permet d'envisager la mesure d'épaisseur de la double couche avec des cellules du type utilisé en électrophorèse.

Admettons que l'on ait une cellule dont on puisse faire varier l'épaisseur, toutes les autres caractéristiques demeurant inchangées. L'équation [111] montre que, pour des valeurs de $\frac{d}{Z}$ non négligeables, la vitesse du liquide au centre de la cellule pourra être notablement modifiée. Il semble possible de réaliser des cellules d'épaisseur réduite, en utilisant un montage analogue à celui utilisé par COTTON et MOUTON (60) (61), ou par VAN RUTTEN (61) qui a mesuré chez GUASTALLA des conductivités superficielles dans des cellules dont l'épaisseur était d'environ 10 μ.

La valeur de $\frac{E\sigma d}{\eta}$ serait donnée évidemment par la mesure réalisée avec la cellule relativement épaisse, de même que la vitesse d'électrophorèse des particules nécessaires pour repérer la vitesse du liquide. Celles-ci devraient avoir les plus petites dimensions possibles pour repérer la vitesse du liquide. A priori il serait peut-être possible, au moins dans certains cas, de prendre comme particules des « granules colloïdaux » comme l'ont fait COTTON et MOUTON (60) en utilisant l'ultramicroscopie.

Nous pensons qu'avec la cellule très fine il faudrait se contenter de mesurer la vitesse des particules au centre de la cellule, car la profondeur de champ du microscope ne peut être réduite au-delà de quelques microns ; or, c'est au centre que la vitesse varie le moins. D'autre part, les particules situées au centre pourraient se repérer à ce signe que ce sont elles qui iraient le plus vite dans le sens opposé à l'électro-osmose à la paroi.

Cette méthode échapperait aux critiques que nous avons formulées à l'encontre de celle que nous avons utilisée. L'épaisseur de la cellule pourrait être connue avec précision, l'incertitude sur les résultats obtenus avec un nombre de capillaires assez disparates disparaîtrait, la courbure de la paroi n'existerait plus. Ce serait donc là, pensons-nous, la meilleure méthode pour des corps transparents ; elle serait certainement délicate à mettre en œuvre. Les précisions théoriques qu'elle apporterait mériteraient cependant une étude.

2. Équations de l'électrophorèse.

Les études théoriques et expérimentales sur la relation existant, entre la vitesse d'électrophorèse des particules et le potentiel électrocinétique, en milieu aqueux sont très nombreuses (23) (48), (62) à (73), et le moins que l'on puisse dire sur ce point est que le phénomène d'électrophorèse est très complexe, d'autant plus complexe, peut-être, que la double couche est relativement épaisse (ce qui est le cas dans les solutions que nous avons étudiées).

Les principaux facteurs retenus comme intéressants dans la vitesse d'électrophorèse sont la conductivité de la particule (62), la conductivité superficielle sur la particule (63) (64) (65) et l'effet de relaxation provoqué par un déplacement des ions dans la double couche qui se trouve donc déformée (66) (67).

Les deux équations les plus simples sont celles de Smoluchowski :

$$V_e = \frac{\varepsilon E \zeta}{4\pi\eta}$$

et celle de Debye-Hückel :

$$V_e = \frac{\varepsilon E \zeta}{6\pi\eta}$$

La première est théoriquement valable lorsque la particule est parfaitement isolante et lorsque le liquide immédiatement environnant a la même conductivité que le reste de liquide ; la seconde est valable pour une particule de même conductivité que le liquide, la conductivité superficielle étant, ici aussi, négligeable. Dans cette seconde équation la particule est censée ne provoquer aucune distorsion du champ.

Dans l'un et l'autre cas, avec des particules de même nature que la paroi de la cellule (verre par exemple), on devrait avoir un rapport simple entre la vitesse d'électro-osmose et d'électrophorèse ; il n'en est pour ainsi dire jamais ainsi ; en fait il existe de toute façon une conductivité superficielle de la particule, et ce n'est qu'aux fortes concentrations où la conductivité du liquide lui-même est forte qu'on aurait quelque chance de voir ces équations vérifiées.

Pour commenter nos résultats, nous nous baserons sur l'équation d'Henry ; celle-ci ne tient compte que des conductivités, et ce sont les seuls paramètres dont on peut avoir une idée dans l'état de connaissance que nous avons de ces milieux. Suivant cet auteur (63), la vitesse d'électrophorèse d'une particule sphérique peut s'écrire :

$$V_e = \frac{\varepsilon E}{6\pi\eta}\left[\psi_a(1+\lambda) + 3\lambda a^3\left(5a^2\int_\infty^a \frac{\psi}{r^6}\,dr - 2\int_\infty^a \frac{\psi}{r^4}\,dr\right)\right] \qquad [113]$$

où :

ψ : fonction potentiel dans le liquide, à l'entour d'une particule, en l'absence de champ appliqué,
ψ_a : potentiel sur la particule ($\psi_a = \zeta$: en effet $\psi_\infty = 0$),
a : rayon de la particule,
r : distance d'un point quelconque, au centre de la particule sphérique considérée,
λ : fonction de la conductivité de la particule, de la conductivité du liquide, de la conductivité superficielle de la particule.

La valeur de λ est :

$$\lambda = \frac{\sigma_0 - \sigma' - \dfrac{2\sigma_0}{a}}{2\sigma_0 + \sigma' + 2\dfrac{\sigma_s}{a}} \qquad [114]$$

où :

σ_0 : conductivité du liquide,
σ' : conductivité de la particule,
σ_s : conductivité superficielle sur la particule.
L'équation [113] donne l'équation de Debye-Hückel pour :

$$\sigma' = \sigma_0 \qquad \text{et} \qquad \sigma_s = 0 \qquad (\text{en ce cas } \lambda = 0)$$

Elle donne l'équation de Smolukowski pour une particule isolante :

$$\sigma' = 0 \qquad \sigma_s = 0$$

Ces conditions ne sont pour ainsi dire jamais remplies et, dans tous les autres cas, la valeur de λ est telle que la vitesse d'électrophorèse est plus petite que celle donnée par l'équation de Smolukowski, ou même celle de Debye-Hückel.

Il est à peu près impossible de vérifier quantitativement une telle équation qui d'ailleurs contient des hypothèses simplificatrices. Cependant, certains faits expérimentaux que nous avons observés vont dans le sens de cette équation ainsi que nous allons le voir maintenant.

1) *Conductivité des particules.*

Des mesures d'électrophorèse que nous avons réalisées avec un certain noir de carbone du commerce (Cabot-Monarch 74) mis en suspension dans une solution de stéarylcyclohexyl benzène sulfonate de Ca [1] dans du squalane (hexaméthyl tétracosane) nous ont donné des vitesses très inférieures à toutes celles que nous avons pu trouver avec les mêmes solutions, pour d'autres particules « charbonneuses » ou non. A 60° C par exemple, les vitesses que l'on pouvait mesurer étaient de l'ordre des erreurs d'expérience. Nous avons trouvé l'explication de ce fait dans la forte conductivité des particules, relativement à la conductivité du milieu. Ce noir de carbone en poudre à peine agglomérée avait une conductivité de l'ordre de 10^{-4} mhos/cm/cm^2 alors que celle du liquide était d'environ 10^{-10} mhos/cm/cm^2.

Nous retrouvons là, qualitativement, des résultats semblables à ceux obtenus en milieu aqueux par D. C. Henry et J. Brittain (73).

Ce fait nous a permis d'interpréter un fait expérimental établi par Bernelin [2] : dans une étude de la conductivité de solutions de « détergent » en milieu hydrocarbure il a constaté que l'eau que l'on incorporait à ce milieu (les « détergents » solubilisent l'eau dans les hydrocarbures jusqu'à des concentrations de 0,5 % sans que le liquide présente de trouble — J. Larbre (74)) — pouvait, au moins dans certains cas, diminuer la conductivité. L'eau se trouve certainement dans ce milieu « solubilisée » par incorporation à des « micelles » ou « granules » colloïdaux. L'introduction d'eau peut, d'une part, augmenter la taille des micelles en diminuant la conductivité ambiante, d'autre part elle augmente certainement l'ionisation et la conductivité à l'intérieur des micelles. Comme le transport de courant se fait par l'intermédiaire de ces micelles — Bernelin (2) (3) — (par leur « électrophorèse »), une augmentation de la conductivité de celle-ci, loin de favoriser leur transport, lui nuit au contraire, les micelles se polarisent et le champ de cette polarisation s'oppose au champ extérieur.

Au fond ce qui importe, c'est donc le rapport de la conductivité des micelles et de celle du milieu ambiant. Ce point de vue explique aussi un fait bien connu en milieu aqueux : la décroissance brutale

---

[1] Additif réalisé par M. Djavanmard au laboratoire de M. Boisselet.
[2] Communication personnelle.

de la conductivité équivalente après la concentration critique micellaire. (On appelle concentration critique micellaire dans une solution pouvant prendre un aspect colloïdal, la concentration à laquelle apparaissent des micelles, ou du moins la concentration à laquelle les micelles commencent à perturber les propriétés physiques de la solution.) Du fait qu'à partir d'une certaine concentration les molécules polaires se trouvent prises dans des micelles, la conductivité du milieu ambiant augmente moins vite et c'est finalement celle-ci qui prédomine dans les mesures de conductivité (75) (76).

2) *Conductivité superficielle.*

L'effet de la conductivité superficielle se fait sentir surtout aux faibles concentrations en corps polaires alors que la conductivité du milieu ambiant est relativement très faible. C'est ainsi qu'avec des particules de verre soigneusement lavées au préalable, nous avons obtenu un rapport entre vitesse d'électrophorèse et vitesse d'électro-osmose s'approchant de 1 pour des concentrations de 1 à 2 % de sel d'aluminium dans du squalane à 50° C alors qu'il était de 0,1 à 0,2 pour des solutions inférieures à 0,05 % (tableau).

Tableau X.

CONCENTRATION (% en poids)	VITESSE D'ÉLECTRO-OSMOSE A LA PAROI	VITESSE D'ÉLECTROPHORÈSE DE PARTICULES DE VERRE (μ/s)
0,01	1,5	0,147
0,05	1,55	0,297
0,3	2,4	2,4
0,5	3,2	2,01
1	2,4	1,511
2	2	1,09
3	1,8	1,11

3. Résultats expérimentaux : Influence de quelques facteurs sur l'électrophorèse.

Notre étude expérimentale sur l'électrophorèse de suspension a porté principalement sur des particules charbonneuses extraites d'une huile minérale usagée, huile ayant servi à un essai sur moteur et mise en suspension dans des solutions d'organosel dans différents hydrocarbures. Nous avons, à l'origine, utilisé ces matières, parce que nous voulions étudier les rapports des phénomènes électriques avec l'activité des produits destinés à les maintenir en suspension. Nous avons ensuite continué des études avec ces matières charbonneuses parce qu'elles étaient beaucoup plus finement pulvérisées que les produits commerciaux de noir de carbone que nous avons pu obtenir et qu'elles donnaient de meilleurs résultats (reproductibilité et intensité du phénomène) à l'emploi.

Nous avons fait une étude en vue de déterminer les effets de la température, de la viscosité et de la nature du milieu, du cation du sel utilisé sur les vitesses électrophorétiques de ces particules. Nous considérerons les résultats globaux en faisant des comparaisons entre eux, sans chercher à déterminer quelle est la valeur absolue de ces mesures, qui, on vient de le voir, sont sujettes à caution.

a. Influence de la température et de la viscosité.

La température peut agir sur le phénomène d'électrophorèse par modification de la viscosité du milieu ambiant et par modification de la structure de la double couche. On a admis comme hypothèse approchée que la viscosité dans la double couche était la même que celle du liquide ambiant ; nous

TABLEAU XI.

CONCENTRATION DANS SQUALANE (% en poids)	DENSITÉ	VISCOSITÉ (cPo)	VITESSE POUR 70 V/cm (μ/s)	μ/s • η VERS LE +
		TEMPÉRATURE = 68° C		
0,1	0,770	6,50	0,54	3,5
0,35	0,770	6,50	0,85	5,6
0,50	0,770	6,6	0,74	4,9
0,80	0,770	6,6	0,57	3,8
1,4	0,771	6,8	0,49	3,3
2	0,771	6,9	0,50	3,4
3	0,772	7,1	0,50	3,5
4	0,773	7,3	0,52	3,8
5	0,774	7,6	0,52	4
7	0,776	7,9	0,51	4
10	0,778	8,7	0,44	3,8
		TEMPÉRATURE = 94° C.		
0,1	0,748	3,9	0,81	3,1
0,35	0,748	3,9	0,97	3,8
0,50	0,748	3,9	1,02	3,9
0,80	0,748	3,9	1,15	4,5
1,4	0,748	3,9	1,40	5,4
2	0,749	3,9	1,16	4,5
3	0,750	3,9	1,11	4,3
4	0,750	4,0	0,95	3,8
5	0,751	4,05	1,01	4,1
7	0,753	4,2	0,93	3,9
10	0,756	4,45	0,81	3,6
		TEMPÉRATURE = 120° C.		
0,1	0,726	2,5	1,07	2,7
0,35	0,727	2,5	1,42	3,6
0,50	0,727	2,5	1,36	3,4
0,80	0,727	2,5	1,62	4,1
1,4	0,727	2,5		
2	0,728	2,5	1,89	4,8
3	0,729	2,5	2	5,1
4	0,730	2,5	1,96	5,0
5	0,731	2,5	1,58	4,0
7	0,732	2,6	1,37	3,6
10	0,737	2,7	1,38	3,7
		TEMPÉRATURE = 145° C.		
0,1	0,706	1,8	0,98	1,8
0,35	0,707	1,8		
0,50	0,707	1,8	2,1	3,9
0,8	0,707	1,8	2,69	5,0
1,4	0,707	1,8	2,75	5,1
2	0,708	1,8	2,48	4,6
3	0,709	1,8		
4	0,709	1,9	2,19	4,1
5	0,711	1,9	2,01	3,8
7	0,712	1,9	2,06	3,9
10	0,715	2,0	1,70	3,4

avons donc déterminé celle-ci suivant le procédé classique : mesure des viscosités cinématiques (en centistokes) à trois températures (37,8, 50 et 98,9° C) et interpolation ou extrapolation à l'aide d'abaques utilisés couramment en milieu hydrocarbure (80).

Des mesures de densité à la température ambiante avec extrapolation à l'aide d'abaques (80) ont permis la transformation des viscosités cinématiques en viscosité dynamique (centipoises).

Les vitesses électrophorétiques doivent se comparer à viscosité égale ; comme la vitesse d'électrophorèse est inversement proportionnelle à la viscosité, on aura ce que nous appelons la vitesse réduite, en multipliant la vitesse mesurée par la viscosité. On obtient ainsi les vitesses correspondant à un liquide de 1 cPo de viscosité (celle-ci étant exprimée en centipoises).

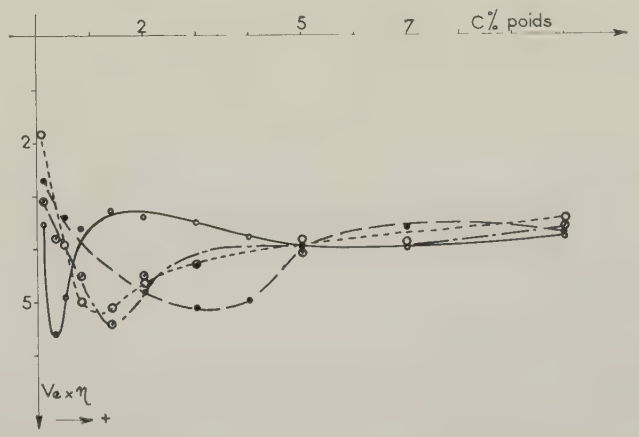


FIG. 40. — Solutions de sel de Ba dans du squalane.

○ ——— 68° C
⊙ — — — 94° C
● — — — 120° C
○ ------- 145° C

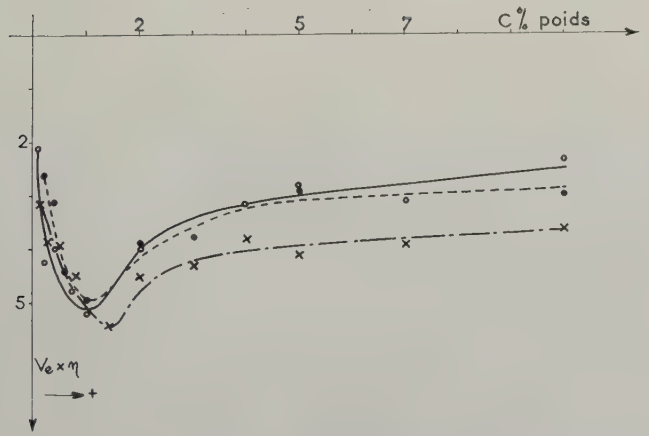


FIG. 41. — Sel de Ba.

○ ——— dans l'huile de vaseline
● ------- dans du cétane
× — — — dans du squalane
$t = 94°$ C

Nous avons représenté sur le tableau XI et les courbes (fig. 40) les résultats obtenus avec des suspensions de particules charbonneuses extraites de l'huile dans une solution de stéarylcyclohexyl benzène sulfonate de baryum dans du squalane ; les mesures ont été faites successivement à 68, 94, 124 et 145° C. Le champ appliqué était de 70 V/cm. Les particules se dirigeaient en ce cas vers le pôle positif et étaient donc chargées négativement.

Les courbes ont une allure classique que nous avons fréquemment rencontrée dans ces mesures.

Après un maximum, la vitesse d'électrophorèse diminue pour atteindre une sorte de palier. On constate ici que les vitesses réduites atteignent un maximum qui est toujours du même ordre de grandeur, mais qui est atteint pour des concentrations différentes suivant la température. D'autre part, le niveau du palier est le même aux erreurs d'expérience près (nous ne prétendons pas à une précision supérieure à 10 % dans ce genre de mesure) pour les quatre températures.

La position du maximum s'est déplacée, pour les trois premières températures, vers des concentrations plus élevées, alors qu'il a régressé pour la dernière température (145° C).

Ces résultats peuvent peut-être s'interpréter en gros comme il suit :

L'état de la double couche sur la particule se trouve modifié par l'adsorption de l'additif ; celle-ci est d'autant plus importante que la température est basse et la concentration élevée. La position du maximum, correspondant à un certain état de la double couche, serait donc atteinte d'autant plus tôt que la température est plus basse. Le palier final correspondrait lui, à un état de saturation de la double couche atteint de moins en moins tôt à mesure qu'augmente la température.

Cette interprétation paraît valable au moins pour les trois premières courbes ; reste la courbe à 145° C où la position du maximum a régressé vers de plus faibles concentrations. Sur ce point, nous avons deux explications possibles à proposer : il se peut qu'à cette température l'additif commence à se décomposer et, dans ce cas, il faudrait dénier toute valeur à cette courbe ; il est possible aussi que l'état de solution de l'additif se modifie ; on sait par exemple, que l'état micellaire de telles solutions ont tendance à régresser vers des solutions moléculaires à mesure qu'augmente la température ; on aurait donc ici en concurrence deux phénomènes à l'effet inverse : une désorption de l'additif sur la particule, une désagrégation des micelles sous l'effet de l'agitation thermique, provoquant une sorte d'augmentation apparente de la concentration en additif. Cet effet se superposerait à celui de la désorption même aux autres températures mais ne le surpasserait qu'à partir d'un certain niveau de température.

Indépendamment de la température, l'effet de la viscosité a encore été mis en évidence en utilisant des solvants de viscosité différente.

Les courbes (fig. 41) et le tableau XII représentent les résultats obtenus à 94° C avec des solutions de stéarylcyclohexyl benzène sulfonate de baryum dans du cétane, (hexadecane) du squalane, et de l'huile de vaseline. Les courbes (fig. 41) montrent que les résultats en mobilité réduite sont assez voisins, les différences étant cependant légèrement supérieures aux erreurs d'expérience. Il semble donc que l'état d'ionisation dans la double couche et la structure de celle-ci doivent se ressembler dans ces différents solvants où la constante diélectrique est du même ordre de grandeur, 2,3 environ. Les différences entre les différents solvants peuvent provenir peut-être de produits d'oxydation s'étant formés dans l'hydrocarbure. L'huile de vaseline en particulier y est particulièrement sensible, nous l'avons constaté par ailleurs.

b. Influence du cation.

Nous avons enfin fait des mesures avec différents organosels constitués par le même anion et différents cations : stéaryl cyclohexylbenzènesulfonate de Ca, Ba, Ni, Al, Zn dans du cétane.

Les expériences ont toutes été faites à la même température (94° C). Nous n'avons pas fait de mesures de viscosité sur ces échantillons, nous comparons donc les vitesses obtenues sans correction. Dans le même solvant pour les concentrations utilisées, les variations de viscosité n'ont pas très grande importance. Les résultats sont portés sur le tableau XIII et la figure 42.

On constate alors qu'avec le sulfonate de Ba les particules prenaient une charge négative ; elles prennent une charge positive avec les sels de Ni, Zn et Ca. Avec l'aluminium, elle change de signe pour une concentration d'environ 2 %. Les vitesses obtenues avec le sel de zinc et de nickel sont nettement plus importantes que celles obtenues avec les autres.

Tous ces résultats sont malheureusement à considérer avec précaution car les corps que nous avons

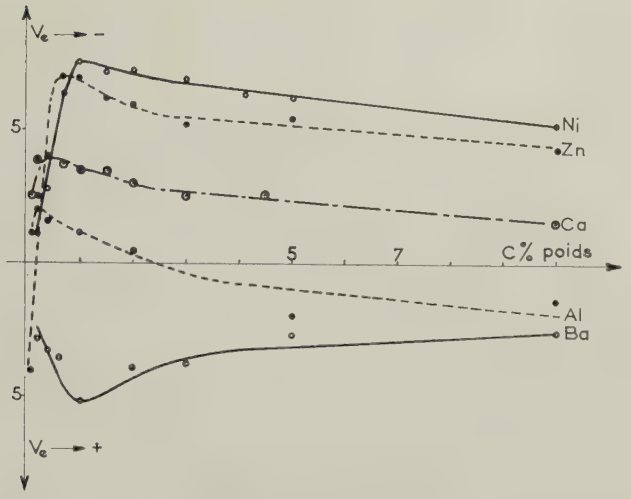


FIG. 42. — Solutions de stearylcyclohexyl benzène sulfonate de Ba, Ca, Ni, Zn, Al, dans du cétane. $t = 94°$ C.

TABLEAU XII.

CONCENTRATION DANS CÉTANE (% en poids)	DENSITÉ	VISCOSITÉ (cPo)	VITESSE POUR 70 V/cm (μ/s)	$\mu/s \cdot \eta$ VERS LE +
		TEMPÉRATURE = 94° C.		
0,1	0,708			
0,2	0,708	0,91	2,74	2,6
0,4	0,708	0,91	3,24	3,1
0,6	0,709	1,0	4,55	4,4
1	0,709	1,0	5,14	5
2	0,710	1,0	3,94	3,9
3	0,710	1,0	3,74	3,8
5	0,712	1,1	2,66	2,9
10	0,716	1,2	2,58	3,0
CONCENTRATION DANS L'HUILE DE VASELINE		TEMPÉRATURE = 94° C.		
0,1	0,780	3	0,73	2,1
0,2	0,780	3	1,4	4,5
0,4	0,780	3	1,3	4
0,7	0,780	3	1,6	4,8
1	0,781	3	1,7	5,2
2	0,782	3,1	1,3	4
4	0,784	3,3	0,95	3,16
5	0,784	3,4	0,82	2,8
7	0,785	3,6	0,86	3,1
10	0,788	3,9	0,59	2,34

TABLEAU XIII.

Solutions dans du cétane

SEL DE Ba		SEL D'Al	
Concentration (% en poids)	Vitesse sous 70 V/cm (μ/s)	Concentration (% en poids)	Vitesse sous 70 V/cm (μ/s)
0,2	— 2,74	0,1	1,18
0,4	— 3,24	0,2	2
0,6	— 4,55	0,4	1,62
1,0	— 5,14	1	1,15
2,0	— 3,94	2	0,6
3	— 3,74	5	— 1,89
5	— 2,66	10	— 1,43
10	— 2,58		

SEL DE Ca		SEL DE Ni	
Concentration (% en poids)	Vitesse sous 70 V/cm (μ/s)	Concentration (% en poids)	Vitesse sous 70 V/cm (μ/s)
0,1	2,54	0,2	1,15
0,2	3,88	0,4	2,92
0,4	3,70	0,7	6,33
0,68	3,73	1	7,52
1	3,50	1,5	7,19
1,5	3,48	2	7,24
2	3,02	3	6,94
3	2,54	5	6,18
4,5	2,68	10	5,14
10	1,56		

SEL DE Zn

Concentration (% en poids)	Vitesse sous 70 V/cm (μ/s)
0,1	— 4
0,2	2,5
0,4	4
0,68	6,98
1	6,91
1,5	6,24
2	6
3	5,22
5	5,46
10	4,29

utilisés ne sont pas purs ; il est, semble-t-il, pratiquement impossible de fabriquer des corps purs à haut poids moléculaire cristallisables pouvant se dissoudre facilement dans les hydrocarbures. Nous pensons donc qu'il ne faut pas attacher trop d'importance par exemple au fait que les sels de Ba ou de Ca donnent des signes opposés à la particule. Ce fait indique seulement que les ions contenus dans le milieu sont très complexes ; une impureté, comme l'eau en particulier, peut modifier la configuration des ions.

Finalement, de ces résultats d'électrophorèse, nous pensons pouvoir conclure que, avec un sel donné dans un hydrocarbure contenant peu de produits polaires, les phénomènes d'électrophorèse dépendent principalement de la viscosité du milieu et de la température. Ce dernier facteur influe aussi sur l'état d'ionisation dans la double couche. Par contre, il est difficile de déduire quelque chose de valable sur l'influence du cation. Celui-ci n'agit pas seul, d'autres facteurs complexes entrant en ligne de compte dans son action et il faudrait des produits de composition bien définie pour en tirer des conclusions valables.

THÉORIE DE DARMOIS

Avant de conclure l'étude que nous venons de faire, il nous faut considérer la théorie de Darmois et de son école (51) (78 à 83). Depuis quelques années ces auteurs ont émis une nouvelle hypothèse pour expliquer les phénomènes d'électro-osmose dans les diaphragmes : elle revient à exprimer l'idée que le transport d'eau (ils ont travaillé en milieu aqueux) se fait dans toute la masse de l'électrolyte par l'intermédiaire d'ions hydratés, les ions d'un signe étant plus hydratés que ceux de signe opposé. C'est à ce phénomène que serait due la dénivellation dans un tube en U. Il est évident que, si on admet cette théorie comme seule explication de l'électro-osmose, toute la thèse que nous avons échafaudée s'effondre puisqu'elle est basée sur l'hypothèse de la double couche à la paroi ; il nous faut donc la discuter.

Tout d'abord, certains faits connus militent en faveur de la théorie classique. On sait qu'il existe des différences de potentiel aux interfaces ; logiquement ceux-ci doivent provoquer des déplacements de liquide lorsque l'on crée des champs parallèles aux parois.

Ce déplacement est mis en évidence de façon indiscutable dans les cellules de micro-électrophorèse aussi bien en milieu hydrocarbure qu'en milieu aqueux (fig. 36). Suivant les paraboles d'écoulement il existe un cisaillement du liquide à la paroi. Ce fait expérimental est inconciliable avec l'explication de l'électro-osmose par la seule hydratation, et si des auteurs comme Quincke, Helmholtz, Perrin ont émis cette hypothèse avant que la micro-électrophorèse n'entre en pratique, on peut considérer que ce fait expérimental les a pleinement justifiés.

Les faits expérimentaux que nous avons mis en évidence dans cet exposé nous semblent aussi en contradiction avec l'explication proposée par Darmois pour l'électro-osmose. Si on admet comme explication unique de l'électro-osmose le transport assymétrique du solvant par les ions solvatés, il n'y a pas de raison qu'intervienne le rayon des pores — à moins que les ions solvatés ne soient plus nombreux près de la paroi.

Il est connu d'ailleurs que les produits polaires s'adsorbent aux interfaces dans les cas que nous avons étudiés ; les ions y sont plus nombreux et l'objection de Mc Bain reprise par Darmois (51), (52), à savoir que la faible densité électrique régnant aux interfaces ne peut expliquer l'entraînement de l'ensemble du liquide dans un capillaire, nous semble en contradiction avec ce fait. C'est aux interfaces que les ions sont les plus nombreux ; là aussi ils doivent être solvatés et, si cette solvatation peut aider à mieux expliquer le phénomène d'électro-osmose, il n'en reste pas moins que c'est essentiellement un phénomène de paroi. Sur ce point d'ailleurs, nous avons fait le calcul des charges

correspondant à un phénomène d'électro-osmose donné (tableau VI), nous avons admis les lois classiques de l'écoulement des fluides dans un capillaire et c'est à partir de l'effet que nous avons calculé le montant des charges électriques correspondant au phénomène observé. Nous sommes arrivé à des chiffres bien inférieurs à ceux de Mc Bain et Darmois (ils parlaient du milieu aqueux) qu'ils jugeaient insuffisants.

Il faut aussi considérer, en faveur de la théorie de la double couche, la belle synthèse qu'elle permet entre tous les différents phénomènes électrocinétiques ; nous ne retrouvons pas cela dans la théorie de Darmois.

Il faut cependant admettre que la solvatation des ions existe et que, de ce fait, il peut y avoir un transport de liquide plus important dans un sens que dans l'autre. Ce phénomène peut d'ailleurs s'ajouter au phénomène d'électro-osmose à la paroi ou s'en retrancher. Nous ne savons quelle peut être son importance relative ; elle doit être faible en milieu hydrocarbure cependant, car l'ionisation y est très réduite, la conductivité des solutions diluées surtout, où l'électro-osmose est déjà sensible, peut être de l'ordre de 10^{-12} mhos/cm. Il faudrait donc une solvatation extrêmement importante pour que ce phénomène puisse entrer en ligne de compte ; or, les hydrocarbures n'étant pas polaires, la solvatation doit y être bien moins importante qu'en milieu aqueux.

Nous pensons donc que nous étions en droit, dans ce milieu, de nous en tenir à l'explication de la double couche qui cadrait parfaitement avec nos différentes expériences en négligeant totalement l'effet de solvatation des ions qui devrait, pensons-nous, être quasiment négligeable en ce milieu, au sens où l'entend Darmois. L'explication que nous avons donnée aux observations que nous avons faites en électro-osmose et en potentiel d'écoulement ne nous semble pas mise en cause. Quant aux observations faites en électrophorèse, elles nous semblent tout à fait inconciliables avec la théorie de Darmois, et nous en resterons donc, dans ce cas comme dans les autres, aux explications classiques.

L'étude que nous avons faite des phénomènes électrocinétiques en milieu hydrocarbure, nous a montré tout d'abord que l'ionisation assez réduite en ces milieux existe cependant et qu'elle peut même se manifester par des effets assez importants. Les dénivellations en électro-osmose peuvent être élevées, les potentiels d'écoulement sont d'un niveau difficile à obtenir en milieu aqueux, les phénomènes d'électrophorèse sont assez importants.

Nous nous sommes attaché à mettre en évidence le paramètre « épaisseur de la couche mobile ». Nous avons vu que nous obtenions des résultats semblables par l'électro-osmose et par le potentiel d'écoulement, dans la mesure de cette épaisseur par l'équation que nous avons établie. Nous avons vu aussi comment le potentiel d'écoulement pouvait, à cause de l'épaisseur de la double couche, créer un ralentissement de celle-ci diminuant sensiblement le débit. Dans une dernière partie, nous allons examiner l'influence et le rôle de cette épaisseur dans la stabilisation des suspensions.

III

PHÉNOMÈNES ÉLECTROCINÉTIQUES ET STABILITÉ DES SUSPENSIONS

C'est un lieu commun que de lier les phénomènes électrocinétiques à la stabilité des colloïdes et des suspensions (15) (41) (42) (84 à 87). On sait que les corps polaires que l'on met en solution en milieu aqueux ou en milieu hydrocarbure modifient la stabilité des suspensions dans ce milieu ; ce sont ces mêmes produits qui donnent des phénomènes électrocinétiques très marqués ; il est certain

que la double couche électrique existant sur le pourtour des particules ne peut manquer d'intervenir dans la stabilisation des suspensions. Nous allons, avant de discuter le mode d'action de la double couche dans la stabilité des suspensions, définir ce qu'on entend par celle-ci.

En général, on considère qu'une suspension reste stable lorsque les particules qui s'y trouvent se maintiennent longtemps en suspension sans sédimenter. Pour cela il est donc nécessaire que les particules soient assez petites pour que la sédimentation soit très lente et aussi que ces particules ne floculent pas, c'est-à-dire ne s'amassent pas en agglomérats plus gros qui, eux, pourraient sédimenter, ceci en supposant toujours que les particules sont plus denses que le liquide. La stabilité pourrait donc se définir comme une absence de floculation.

En fait il convient, pensons-nous, de bien distinguer la stabilité à la floculation et la stabilité à la sédimentation ; les deux phénomènes ne sont pas liés entièrement en ce sens que la stabilité à la floculation ne signifie pas toujours stabilité à la sédimentation, nous le verrons par la suite. Par contre, pour une bonne stabilité à la sédimentation, il faut une stabilité suffisante à la floculation. Nous allons maintenant examiner successivement ces deux phénomènes et essayer de juger quel peut être le rôle de la double couche pour chacun d'eux.

1. Stabilité à la sédimentation.

Pour étudier l'influence de la double couche sur la stabilité des suspensions, nous allons faire des hypothèses simplificatrices, à savoir que les particules sont peu nombreuses, et qu'elles ne s'influencent pas mutuellement, nous supposons qu'elles ne floculent pas (leur petit nombre diminue d'ailleurs leur chance de collision). Nous supposons aussi les particules sphériques de rayon a, nous appelons d l'épaisseur de la double couche autour des particules, nous allons essayer de déterminer le rôle de cette épaisseur dans le phénomène de sédimentation.

La double couche qui entoure la particule peut jouer par son épaisseur et par sa rigidité. Le rôle de son épaisseur est immédiatement déterminé par la loi de Stokes. Selon cette loi, la vitesse de sédimentation d'une particule sphérique est :

$$f = 6\pi\eta v_s a$$

f étant la force agissant sur la particule (ici son poids moins la poussée d'Archimède),
v_s : vitesse de sédimentation de la particule,
η : viscosité du fluide entourant la particule.

Cette équation peut s'écrire :

$$v_s = \frac{1}{6\pi\eta a}\left(\frac{4\pi a^3}{3} g\,(\delta - \rho)\right) = \frac{2}{9} a^2 \left(\frac{\delta - \rho}{\eta}\right) g \qquad [114]$$

où :

δ : densité de la particule (2,6 pour le verre),
ρ : densité du liquide.

Admettons tout d'abord que la double couche électrique soit rigide, la particule a acquis un rayon $a + d$, mais la force qui agit sur elle n'a pas changé, si on admet que la densité de la double couche est la même que celle du liquide. La vitesse de sédimentation de la particule se trouverait donc, en ce cas simplifié, multiplié par le rapport $\frac{a}{a+d}$.

En réalité la double couche n'est pas ainsi rigide, on le sait, et le fait qu'elle ne l'est pas fera intervenir la conductivité du milieu.

Du fait que la particule sédimente, les forces de frottement ont tendance à déformer la couche

mobile et les charges se trouvant dans celles-ci auront tendance à se déplacer vers la partie supérieure de la particule. C'est donc une sorte de dipôle qui descend dans le liquide, une particule chargée suspendue à un parachute d'ions de charges opposées. Ces charges qui ralentissent la chute de la particule ne pourront agir efficacement que s'il n'y a pas dans le liquide une grande quantité d'ions, sinon ceux-ci auront toujours tendance à venir se placer de manière à détruire le dipôle (les charges + vers le pôle —, les charges — vers le pôle +) ; il y aura continuellement un échange d'ions dans la double couche du fait de la mobilité de celle-ci ; la double couche ne ralentira plus la chute de la particule. C'est donc quand le milieu sera de faible conductivité qu'interviendra l'épaisseur de la double couche ; aux très faibles concentrations, l'augmentation en concentration d'un additif fera diminuer la vitesse de sédimentation parce que le nombre de molécules adsorbées et donc le nombre d'ions dans la double couche augmentera plus vite que dans le milieu ; à partir d'une certaine concentration, l'adsorption n'augmente plus que lentement, la concentration en ions croît plus vite dans le milieu ambiant, la vitesse de sédimentation va se mettre à décroître.

L'explication que nous donnons ici est corroborée par ce que nous avons trouvé en potentiel d'écoulement, à savoir la diminution de débit de liquide dans un diaphragme du fait du potentiel d'écoulement. Ici aussi il se crée un potentiel s'opposant au cisaillement de la double couche ; le phénomène sera relativement beaucoup plus important ici parce qu'il n'y a pas de continuité dans la phase solide et que donc la conductivité superficielle ou la conductivité dans la double couche, qui est relativement élevée aux faibles concentrations et qui contribue à réduire le potentiel d'écoulement, ne joue aucun rôle.

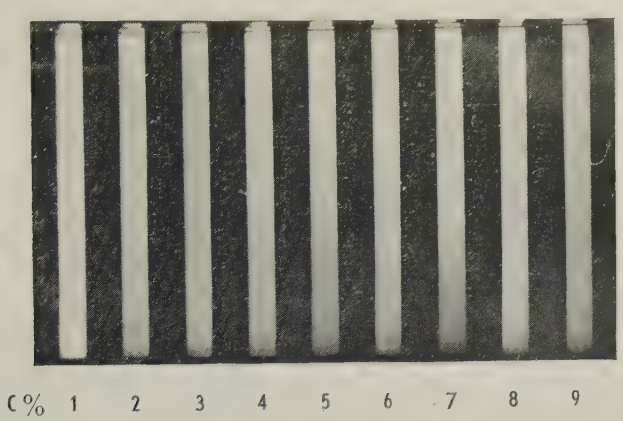
De même que la diminution de débit nous avait permis de définir un minimum d'épaisseur de la double couche, de même ici nous pouvons affirmer que la double couche ne pourra ralentir la chute de la particule que si elle a une épaisseur non négligeable par rapport aux dimensions de la particule. Ceci peut permettre de définir un ordre de grandeur de l'épaisseur de la double couche (et non de donner un chiffre précis pour lequel il faudrait un calcul très compliqué).

Résultats expérimentaux.

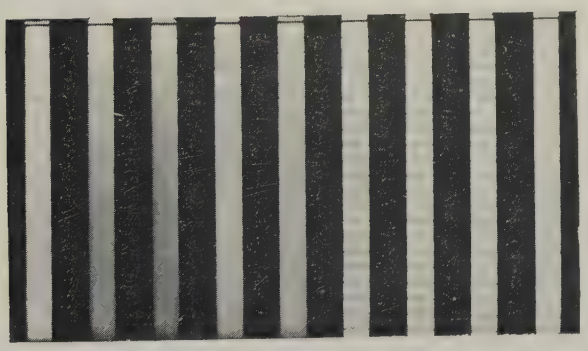
Les résultats expérimentaux semblent confirmer les vues que nous venons d'exposer sur la sédimentation. Selon elles, en effet, il doit y avoir un parallèle très net entre le potentiel d'écoulement et le ralentissement dans la sédimentation, puisque le potentiel d'écoulement dépend d'une manière analogue à la sédimentation de la double couche et de la conductivité du milieu. Sur la figure 43 nous avons porté des photographies de sédimentation de particules de verre mises en suspension dans les mêmes échantillons que ceux qui ont servi à nos essais de potentiel d'écoulement et d'électro-osmose. (Solution de sulfosuccinate d'aluminium dans du pétrole lampant). Les suspensions ainsi obtenues ont été mises dans des tubes de verre et placées dans un support. Pour mieux suivre la sédimentation, il a été placé derrière les tubes une feuille de papier rayé. Sur la photographie (fig. 43) les tubes sont rangés par ordre de concentration croissante (de 0 à 10 %). On voit que c'est pour les échantillons où les concentrations sont les plus faibles mais non nulles (0,004 et 0,019 %) que la suspension sédimente le moins vite, la photographie prise au bout de 45 mn le démontre. En nous reportant à la figure 29 et au tableau VIII, on constate que c'est aussi pour ces concentrations que le potentiel d'écoulement était le plus élevé. Il y a un parallélisme évident entre les potentiels d'écoulement et les retards à la sédimentation. Ceci n'est pas étonnant si on admet que l'interface est de même nature (verre fritté et particules de verre) et si on admet le mécanisme que nous avons donné pour le ralentissement à la sédimentation.

On retrouve les mêmes résultats avec des solutions du même sel dans du squalane, on constate encore que c'est là où la sédimentation est la plus ralentie que le potentiel d'écoulement est le plus élevé (fig. 44 et 45).

Le parallélisme entre le retard à l'écoulement (fig. 31) et le ralentissement dans la sédimentation



N°	C %
1	0
2	0,004
3	0,019
4	0,064
5	0,089
6	0,507
7	1
8	4
9	10



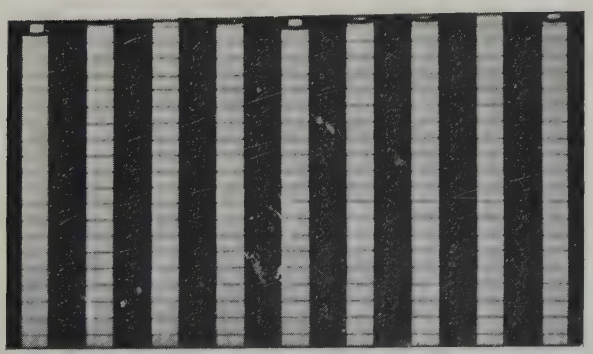


FIG. 43. — Sédimentation de particules de verre dans des solutions de dioctylsulfosuccinate d'Al dans du pétrole.

est bon lui aussi. Il faut remarquer cependant que, dans ces différentes expériences, ce sont les mêmes paramètres qui jouent, mais avec des coefficients différents suivant le phénomène.

Ces expériences doivent nous donner un ordre de grandeur de l'épaisseur de la double couche. Puisque la sédimentation est ralentie sensiblement, c'est que la double couche a une épaisseur de l'ordre de grandeur des particules.

Celles-ci examinées au microscope ont une taille de l'ordre du micron, ceci est donc en accord avec l'ordre de grandeur d'épaisseur de la double couche trouvée précédemment.

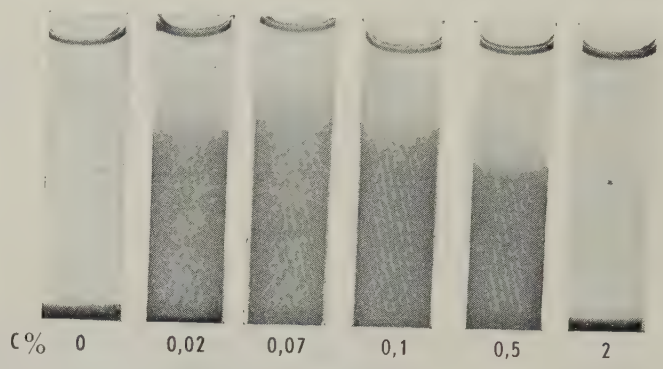


FIG. 44. — Sédimentation à température ambiante de poudre de verre dans des solutions de dioctylsulfosuccinate d'aluminium dans du squalane. *Photo extraite de la thèse de* Mme BATIQUE.

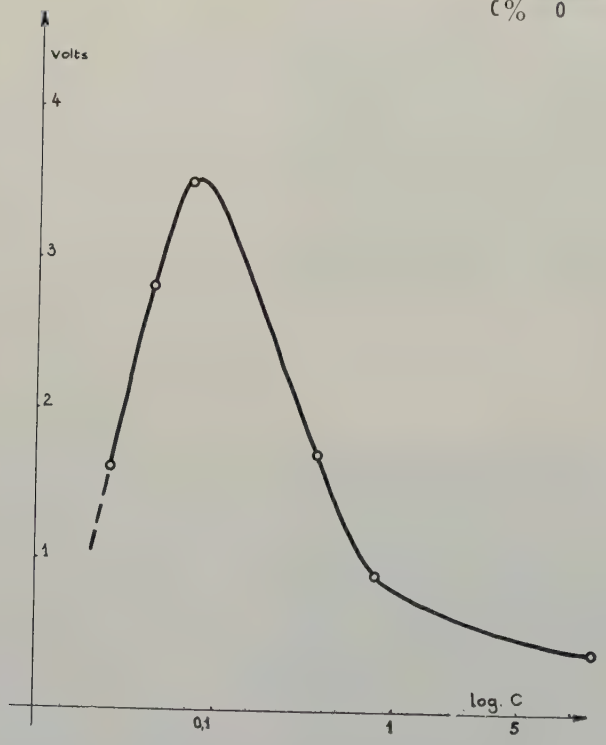


FIG. 45.
Courbe de potentiel d'écoulement (sur les mêmes solutions).

Les expériences que nous avons faites donnent des résultats d'ordre qualitatif puisque les particules de verre qui y ont servi, bien qu'ayant été en partie fractionnées par centrifugation, ne sont pas toutes de même taille. Deux objections pourraient aussi être faites à ces expériences, à savoir le phénomène de floculation pouvant précipiter la sédimentation et le potentiel de sédimentation créé par la chute des particules pouvant s'y opposer.

Pour la floculation, les expériences nombreuses faites à l'*Institut Français du Pétrole* en cette matière (1) montrent que les produits polaires mis en solution dans ce milieu ont un maximum d'efficacité à des concentrations beaucoup plus élevées que celles du maximum de stabilité dans la sédimentation. Nous en donnerons un exemple tout à l'heure (fig. 46 et 47). Si la vitesse de sédimentation dépendait donc de l'état plus ou moins prononcé de floculation, c'est par une concentration bien plus élevée qu'on aurait le maximum de stabilité à la sédimentation.

Le potentiel de sédimentation créé par la chute des particules est bien insuffisant pour modifier sensiblement la chute des particules. Nous avons fait quelques mesures de ces potentiels pour des concentrations de solutions donnant une forte stabilité, les valeurs trouvées étaient de l'ordre de quelques millivolts au centimètre. Ceci est insuffisant si on se base sur la vitesse d'électrophorèse de ces particules, dans ce milieu, pour avoir un effet sensible. Ces vitesses sont de l'ordre du micron par seconde pour un champ de 70 V/cm alors que les vitesses de sédimentation sont supérieures au micron par seconde.

Il semble donc bien que le fait expérimental que nous avons décrit, à savoir le ralentissement de la sédimentation dans les solutions à faible concentration en organosel, est dû à la double couche. Il existe une corrélation entre le phénomène et les potentiels d'écoulement, la diminution de débit dans l'écoulement et le retard dans la sédimentation participent du même mécanisme. Le retard à la sédimentation, d'autre part, semble indiquer un ordre de grandeur d'épaisseur de la double couche en accord avec les expériences antérieures, électro-osmose et potentiel d'écoulement.

Remarquons que, par contre, l'équilibre statistique de répartition des suspensions n'est pas modifié par l'existence d'une double couche si on admet que celle-ci a même densité que le liquide ambiant.

2. Stabilité à la floculation.

Le rôle de la double couche dans la stabilisation des suspensions vis-à-vis de la floculation n'est pas aussi net que pour la sédimentation. On sait que les particules en suspension sont dans un état métastable, elles sont séparées par une barrière de potentiel et, si elles ont une énergie cinétique suffisante, elles peuvent s'assembler après franchissement de cette barrière de potentiel et rester assemblées. La double couche joue évidemment un rôle dans cette barrière de potentiel mais il est difficile à définir, surtout en milieu hydrocarbure.

Les premières théories en milieu aqueux comme celles de Powis (86) admettaient tout simplement que le niveau de la barrière de potentiel était proportionnel au potentiel électrocinétique. Il définissait ainsi un potentiel critique en deça duquel les particules floculaient.

D'autres auteurs comme Audubert (20) font intervenir aussi l'épaisseur de la double couche et les forces de Van der Waals qui constituent les forces d'attraction entre particules. Elles augmentent très vite quand les particules se rapprochent $\left(\text{elles seraient proportionnelles à } \frac{1}{r^7}\right)$. Plus la double couche est épaisse, plus elle est efficace car elle empêche les particules de se rapprocher à une distance où les forces de Van der Waals prédomineraient.

Les dernières théories comme celles de Verwey et Overbeek (90) sont encore plus compliquées : elles font intervenir des forces d'interaction entre les doubles couches de particules voisines ; avec eux on est loin des théories simples des premiers auteurs.

Il nous semble qu'en milieu hydrocarbure le phénomène est au moins aussi complexe ; la double couche et son épaisseur jouent sans doute un rôle qui peut être important, mais il est probable que les molécules non ionisées qui sont adsorbées et orientées à la surface des particules participent aussi à la stabilisation. Si, dans l'eau, la plupart des molécules sont ionisées, il n'en est sans doute pas de même ici, et il peut y avoir un manque de concordance entre les phénomènes de stabilisation

à la floculation et les phénomènes électrocinétiques où seules les molécules dissociées agissent.

En fait nous n'avons pas trouvé de corrélation simple entre les deux phénomènes. BERNELIN (1) a montré par une méthode originale que la stabilité à la suspension augmentait avec la concentration en produits polaires jusqu'à des pourcentages assez élevés (5 à 6 %, ou plus, suivant les produits). Des mesures de vitesse électrocinétique sur les mêmes produits nous donnaient des maximums de vitesse à des concentrations bien moindres et l'on obtenait parfois des changements de signe des particules (des sortes de points iso-électriques) à des concentrations où la stabilité à la floculation était bonne.

Sur la figure 46 est représentée une courbe d'électrophorèse obtenue avec une huile minérale usagée et un additif commercial. Les mesures ont été faites à 150° C pour que le déplacement soit net malgré la viscosité de l'huile. Sur la figure 47 est représentée une courbe de floculation sur la même huile avec le même additif. Cette courbe a été obtenue par BERNELIN en utilisant la méthode originale qu'il a mise au point (1). Il suit, en augmentant la température, l'état de floculation de la suspension de particules charbonneuses que constitue l'huile minérale usagée, il note la température à laquelle est atteint un certain état de floculation.

Plusieurs états sont ainsi définis :

État 1, assemblement de deux particules ;

État 2, assemblement de trois ou quatre particules, etc.

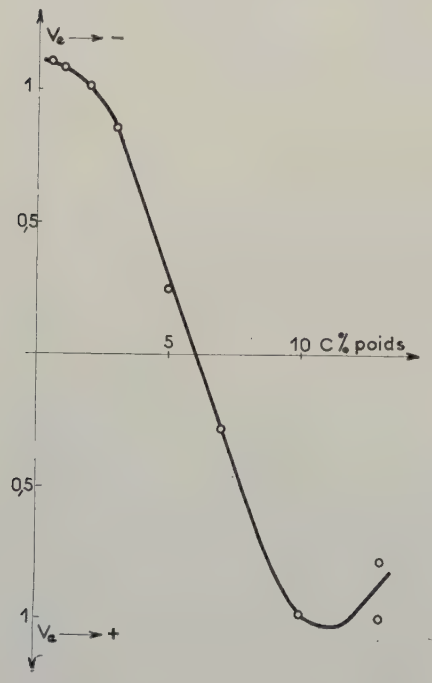


FIG. 46. — Courbe d'électrophorèse. $t = 150°$ C.

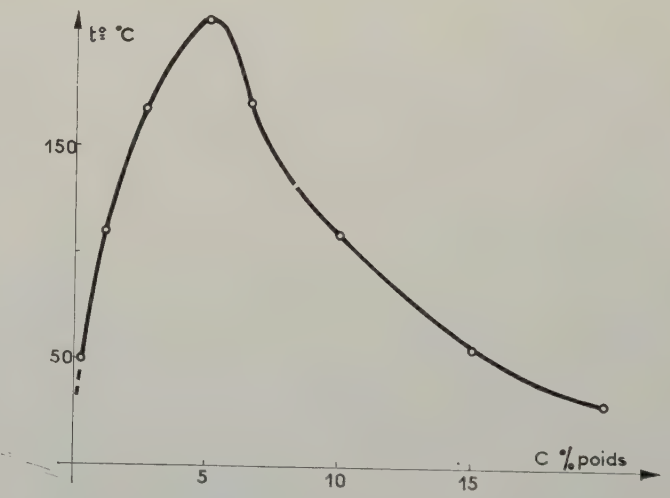


FIG. 47. — Courbe de floculation. Électrophorèse et floculation des mêmes échantillons d'huile usagée, avec le même additif commercial à différentes concentrations.

Une courbe de floculation en fonction de la concentration comme celle de la figure 46 est obtenue en reliant les points « température » à laquelle un état déterminé est atteint. En comparant les figures 46 et 47, on constate que, pour une concentration de 6 %, la vitesse d'électrophorèse est nulle, alors que la stabilité à la floculation est excellente. Si le paramètre double couche joue, ce n'est

donc pas le potentiel électrocinétique ni même l'épaisseur de la double couche qui peuvent à eux seuls définir son action, il faut en considérer d'autres ; peut-être la couche d'Helmholtz intervient-elle aussi, LARBRE (1) a considéré le paramètre « adsorption », d'autres encore s'y ajoutent probablement, comme la viscosité du liquide ambiant.

Il n'en reste pas moins que, dans l'état de nos connaissances, nous ne sommes pas en mesure de préciser une relation existant entre les phénomènes de stabilisation à la floculation et les phénomènes électrocinétiques. Cette relation existe sans doute, mais elle n'est pas nette et précise comme elle nous a semblé l'être entre les phénomènes de sédimentation et les phénomènes électrocinétiques.

CONCLUSION

Dans cette étude des phénomènes électrocinétiques en milieu hydrocarbure, nous nous sommes attaché tout d'abord à rappeler les théories admises en milieu aqueux pour expliquer ces phénomènes, en particulier les théories de la double couche électrique.

La conductivité de certaines solutions d'organosel en milieu hydrocarbure montre que des ions peuvent exister dans ce milieu en quantité non négligeable ; il est donc concevable qu'aux interfaces, avec ces solutions, puisse exister une double couche électrique et que celle-ci puisse permettre d'expliquer des phénomènes électrocinétiques semblables à ceux obtenus dans des solutions aqueuses. Nous avons étudié, avec des solutions de produits polaires en milieu hydrocarbure, trois sortes de phénomènes électrocinétiques : l'électro-osmose, le potentiel d'écoulement et l'électrophorèse, et nous avons essayé de relier ces phénomènes à la vitesse de sédimentation des particules dans les solutions étudiées en nous attachant dans tous les cas à déterminer l'épaisseur de la double couche.

Nous avons tout d'abord entrepris une étude des phénomènes d'électro-osmose avec des solutions de dioctylsulfosuccinate d'aluminium dans du pétrole lampant. Les mesures ont été faites avec des cellules dont les diaphragmes étaient constitués par des verres frittés dont les dimensions de pores diffèrent d'une cellule à l'autre. Il est apparu que la loi classique de l'électro-osmose en tube en U, exprimant que la dénivellation atteinte à l'équilibre est, toutes choses égales par ailleurs, inversement proportionnelle au carré des rayons des capillaires constituant le diaphragme, ne s'applique plus. La hauteur d'équilibre est moindre que celle prévue avec des diaphragmes à pores fins, et ceci peut s'expliquer par le fait que la double couche a une épaisseur non négligeable devant le rayon des pores.

Un calcul se basant sur cette hypothèse et sur d'autres hypothèses simplificatrices (réduction de la couche diffuse à un seul feuillet par exemple) permet de déterminer l'épaisseur de la double couche. Elle a été trouvée, pour nos solutions, d'un ordre de grandeur voisin du micron, elle diminue quand la concentration augmente (2,5 μ aux très faibles concentrations, 0,6 μ aux plus fortes concentrations).

Des expériences de potentiel et de courant d'écoulement ont confirmé ces résultats. Les courants d'écoulement, dans deux cellules, diffèrent seulement par les dimensions des pores des diaphragmes suivant une loi en désaccord avec la théorie classique, mais en accord avec des calculs basés sur une épaisseur non négligeable de la double couche devant le rayon des pores des diaphragmes. Les expériences réalisées confirment les résultats obtenus en électro-osmose quantitativement.

Nos expériences, d'autre part, nous ont montré que les potentiels d'écoulement dans ce milieu de faible conductivité étaient assez importants, du moins aux faibles concentrations en organosel (1 V par mm de dénivellation dans certains cas), pour produire une diminution sensible du débit dans un diaphragme poreux, sous l'effet d'une « électro-osmose » en sens inverse. Le débit dans un diaphragme isolant est plus grand lorsque existent, à chaque extrémité de celui-ci, des électrodes

que l'on relie, mettant ainsi les extrémités en « court-circuit électrique ». Ce phénomène permet, par ailleurs, de calculer un minimum d'épaisseur de la double couche qui est certainement très inférieur à l'épaisseur réelle mais qui n'est cependant pas négligeable (250 Å).

Des mesures d'électrophorèse de particules, utilisant la méthode de « micro-électrophorèse », se sont révélées aussi possibles dans les solutions d'organosel étudiées. Nous avons mis au point un appareillage permettant des mesures à différentes températures, et nous avons étudié l'influence de quelques paramètres (température, viscosité, nature du cation d'un sel, etc.) sur la vitesse d'électrophorèse. Il ressort que les vitesses sont bien inversement proportionnelles à la viscosité du liquide et que la température intervient par d'autres facteurs comme la modification du milieu et de l'état de la double couche.

Après avoir discuté la théorie de Darmois sur l'électro-osmose et avoir conclu qu'elle ne semblait pas s'appliquer dans le milieu que nous avons étudié, nous avons cherché une relation entre les phénomènes électrocinétiques et la stabilité des suspensions. Il est apparu qu'il y avait une corrélation entre les vitesses de sédimentation de particules de verre en suspension dans une solution et le potentiel d'écoulement, ou le retard à l'écoulement, du fait de ce potentiel dans un diaphragme de verre fritté. Ce fait implique, semble-t-il, que l'épaisseur de la double couche soit du même ordre de grandeur que la taille des particules qui est ici de l'ordre du micron. Il apporte donc une confirmation aux résultats obtenus en électro-osmose et potentiel d'écoulement. Il ne nous est pas apparu par contre, de relation simple entre les phénomènes de floculation et les phénomènes électrocinétiques.

L'étude de ces différents phénomènes apporte donc une confirmation à l'existence d'ions dans des solvants à faible constante diélectrique. Elle montre que leur rôle peut ne pas être négligeable, en particulier pour les phénomènes électriques aux interfaces.

L'analogie qui existe entre ces phénomènes en milieu aqueux et en milieu hydrocarbure doit conduire à une étude plus approfondie de tous les phénomènes où l'ionisation peut jouer un rôle. Si la faible valeur de la constante diélectrique de ce milieu ne favorise guère la dissociation ionique, elle favorise par contre l'action des ions y existant puisque la force exercée par une charge sur une autre charge est inversement proportionnelle à la constante diélectrique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Courtel, Bernelin et Larbre. — *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1955, **X**, 10, 477.
(2) Bernelin. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 3637.
(3) — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **247**, 78.
(4) Courtel et Larbre. — 5e *Colloque du groupe de recherches sur les produits superficiellement actifs*, 1958, I. R. C. H. A., 12, quai Henry-IV, Paris.
(5) Reuss. — *Mem. Soc. Imp. Naturalistes Moscou*, 1809, **2**, 327.
(6) Porret. — *Oilb. Ann.*, 1812, **66**, 272.
(7) Daniell. — *Ann. Physik und chem.*, suppl. I, p. 561.
(8) Faraday. — *Exprim. Res. Serv.*, 1838, nº 1562.
(9) Napier. — *Phil. Mag.*, juill. 1846.
(10) Wiedemann. — *Pogg. Ann.*, 1852, **87**, 321.
(11) — *Pogg. Ann.*, 1856, **99**, 177.
(21) Quincke. — *Pogg. Ann.*, 1859, **107**, 1.
(13) — *Pogg. Ann.*, 1860, **110**, 38.
(14) — *Pogg. Ann.*, 1861, **113**, 513.
(15) Perrin. — *J. Chim. Phys.*, 1904, **2**, 601.
(16) — *J. Chim. Phys.*, 1905, **3**, 50.
(17) Helmholtz. — *Wied Ann,*. 1879, **7**, 337.
(18) Gouy. — *Journ. de Phys.*, 1910, **9**, 457.
(19) — *Annales Phys.*, 1917, **7**, 129.
(20) Chapman. — *Phil. Mag.*, 1913, **24**, 185.
(21) Debye et Hückel. — *Z. Physik*, 1923, **24**, 185.
(22) — *Z. Physik*, 1924, **25**, 97.
(23) Hückel. — *Z. Physik*, 1924, **25**, 204.
(24) Nernst. — *Z. Physik Chem.*, 1889, **4**, 150.
(25) Stern. — *Z. Electro Chem.*, 1924, **30**, 508.
(26) Audubert et De Mende. — Principe de l'électrophorèse. *Presses Universitaires de France.*
(27) Audubert. — Les ions en solutions. *Presses Universitaires de France.* Paris.
(28) Jürgensen. — *Archiv. Für Anatomic Physiologie*, 1860, 573.
(29) Dorn. — *Wied. Ann.*, 1880, **10**, 46.
(30) Lippmann. — *Ann. Physik*, 1876, **149**, 546.
(31) Grahame. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 301.
(32) La Mer et Downes. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 888.

(33) — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1840.
(34) — *Chem. Revs.*, 1933, **13**, 47.
(35) Fuoss. — *Chem. Revs.*, 1935, **17**, 27.
(36) Strong et Krauss. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 166.
(37) Pohl. — *J. appl. Phys. Chem.*, 1951, **22**, 869.
(38) Soyenkoff. — *J. Phys. Chem.*, 1931, **35**, 2993.
(39) Hayek. — *J. Phys. and Colloïd Chem.*, 1951, **55**, 1527.
(40) Gemant. — *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 743.
(41) Van der Minne et Hermanie. — *J. Colloïd. Sci.*, 1952, **7**, 600.
(42) — *J. Colloïd. Sci.*, 1953, **8**, 38.
(43) Rutgers et de Smet (M.). — *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 635.
(44) Koelmans et Overbeek. — *J. discussions of the Faraday Soc.*, 1954, **18**, 52.
(45) Koelmans. — *Philips Research Repts*, 1955, **10**, 161.
(46) Briant. — *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **246**, 3634.
(47) Batique. — *Thèse*, Conservatoire National des Arts et Métiers, juin 1960.
(48) Von Smoluchowski. — *Bull. Inter. Acad. Sci. Gracovie*, 1903, 184.
(49) Von Smoluchowski *Gkaetz.* — *Handbuch der Elektrizität und des Magnetisms*, Leipzig, 1921, III, 366.
(50) Houpeurt. — Étude des roches-magasins, *Cours de l'E. N. S. P. M.*
(51) Darmois. — Electrochimie théorique. *Masson*, Paris.
(52) Mc Bain. — Colloïd Science *D. C. Heath and Company*, Boston, U. S. A.
(53) Mazur et Overbeek. — *Rec. Trav. Chim.*, 1951, **70**, p. 83.
(54) Overbeek et Wijga. — *Rec. Trav. Chem.*, 1946, **65**, 556.
(55) Durand. — Électrostatique et Magnétisme. *Masson*, Paris.
(56) Cotton et Mouton. — *C. R. Acad. Sci.*, 1904, **138**, 1584.
(57) — *J. Chim. Phys.*, 1906, **4**, 365.
(58) Ellis. — *Z. Phys. Chem.*, 1912, **78**, 321.
(59) Abramson. — Electrocinetic Phenomena and their application to Biologie and medicine. New York, 1934.
(60) Mooney. — *Phys. Rev.*, 1924, **23**, 396.
(61) Van Rutten. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1955, **240**, 1887.
(62) Henry. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1931, **A 133**, 106.
(63) — *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 1021.
(64) Booth. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1950, **A 203**, 514.
(65) — *Trans. Faraday Soc.*, 1948, **44**, 955.
(66) Overbeek. — *Koll Beih*, 1943, **54**, 287.
(67) — *Philips Research Repts*, 1946, **1**, 315.
(68) Abramson et Moyer (L. S.). — *J. Gén. Physiol.*, 1936, **19**, 727.
(69) Moyer. — *J. Phys. Chem.*, 1938, **42**, 71 et 391.
(70) White Monaghan et Urban. — *J. Phys. Chem.*, 1935, **39**, 611 et 925.
(71) Fourt. — *J. Phys. Chem.*, 1938, **42**, 29.
(72) Baruch. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1956, **242**, 2347.
(73) Henry et Brittain. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1931, **A 133**, 130.
(74) Larbre. — *Rev. Inst. Franç. du Pétrole*, 1956, 10, **XI**, 1298.
(75) Mc Bain (M. E. L.), Oye (W. B.) et Jonnston. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3210.
(76) Lottermoser et Puschel. — *Kolloïd Z.*, 1933, **63**, 175.
(77) Maxwell. — Data Book on hydr. *D. Van Nostrand Company Inc.*, New York, 1948, **227**, 339.
(78) Darmois. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1948, **227**, 339.
(79) Collet. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 456.
(80) — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1953, **237**, 252.
(81) — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1954, **239**, 266.
(82) — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1956, **242**, 2350.
(83) — *Publ. Sci. et Tech. Ministère Air* (France), nº N. T., 34 juin 1950.
(84) Hardy. — *Z. Physik. Chem.*, 1900, **33**, 385.
(85) Bredig. — *Anorganische Fermente Leipzig*, 1901.
(86) Powis. — *Z. Physik. Chem.*, 1914, **89**, 91.
(87) Ellis. — *Trans. Faraday Society*, 1913, **9**, 14.
(88) Perrin. — Les Atomes, chap. III. *Presses Universitaires de France*, Paris, 1948.
(89) Baruch Weill. — *Thèse*, Paris, 1959.
(90) Verwey et Overbeek. — Theory of the Stability of lyophobic colloïds. *Elsevier Publishing.*
(91) Briant. — *C. R. Acad. Sci. Fr.*, 1960, **251**, 2693, 2924.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

LES PROPRIÉTÉS DIÉLECTRIQUES DES SOLUTIONS EN MILIEU HYDROCARBURE ET L'EFFET MAXVELL WAGNER

Vu et approuvé :

Paris, le 27 avril 1961

Le Doyen
de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

J. SARRAILH

IMPRIMERIE PROTAT FRÈRES, MACON. Mai 1961 — DÉPOT LÉGAL 2e TRIMESTRE 1961
N° D'ORDRE CHEZ L'IMPRIMEUR : 7062 — N° D'ORDRE CHEZ L'ÉDITEUR : 244